

Δ^3 - THIADIBOROLENE ALS LEWIS-ACIDE
LIGANDEN IN EINKERN-KOMPLEXEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn
—

von

MOHYI EL-DIN M. EL-ESSAWI
—

aus Alexandria - Aegypten

Marburg/Lahn 1978
—

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Δ^3 - THIADIBOROLENE ALS LEWIS-ACIDE
LIGANDEN IN EINKERN-KOMPLEXEN

INAUGURAL-DISSERTATION

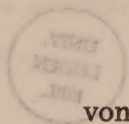
zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



von

MOHYI EL-DIN M. EL-ESSAWI

aus Alexandria - Aegypten

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von dem Fb. Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am 15.11.1978

Tag der mündlichen Prüfung am 20.12.1978

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Siebert

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Ch. Elschenbroich

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1976 bis Juli 1978 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Siebert durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater herzlich danken für die zahlreichen, anregenden Diskussionen und sein ständiges Interesse.

Herrn Prof. Dr. C. Elschenbroich und Herrn Dipl. Chem. J. Heck bin ich für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der ESR-Spektren dankbar.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die großzügige Gewährung eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

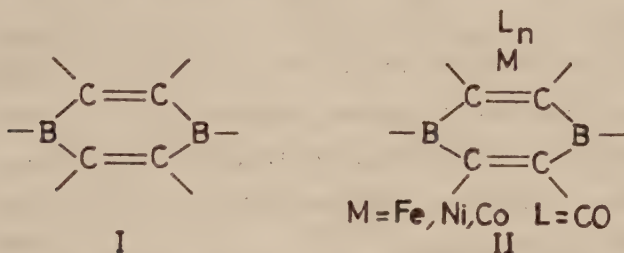
1	Einführung und Aufgabenstellung	1
2	Beschreibung der Ergebnisse	11
2.1	Reduktion von Thiadiborolen-Derivaten mit Kalium	11
2.1.1	Einwirkung von Kalium auf 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen	12
2.1.2	ESR-Untersuchung des Reaktionsprodukts	14
2.1.3	Umsetzung des 2.3-Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadien-Kalium-Salzes mit FeCl_2 , NiCl_2 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$	20
2.1.4	Spektroskopische Untersuchung des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaborans	22
2.1.5	Diskussion der Bindungsverhältnisse in dem $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran	25
2.1.6	Reduktion von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium	26
2.2	Darstellung und Eigenschaften von 1.2.5-Thiadiborolen Metall-Komplexen	29
2.2.1	Synthese von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5-thiadiborolen-tricarbonyleisen	29
2.2.2	Darstellung von Cyclopentadienyl(3.4-diethyl-1.2.5-thiadiborolen)-kobalt-Radikalanion	34
2.3	Cyclopentadienylnickel-thiadiborolen-Komplexe	37
2.3.1	Cyclopentadienyl-nickelcarbonyl-dimer und Nickelocen als Lieferanten für das Cyclopentadienyl-nickel-Fragment	37

2.3.2	Umsetzung von dimerem Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl bzw. Nickelocen mit 3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen	38
2.3.3	Spektroskopische Untersuchungen der paramagnetischen Thiadiborolen-Sandwich-Komplexe	40
	a) Infrarot-Spektren	40
	b) Massenspektrum	40
	c) ESR-Untersuchungen des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickels und des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt-Radikalanions	45
2.3.4	Chemische Eigenschaften des $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ -Sandwichs	54
2.4	Versuche zur Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-nickel	60
2.5	Platin-Komplexe und Bis(triphenylphosphan)-ethylen-Platin als Bindungspartner des Thiadiborolens	62
2.5.1	Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-thiadiborolen-Platin-Komplexen	63
	a) Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-Platin	63
	b) Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-diiod-1.2.5-thiadiborolen-Platin	64
	c) Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dibrom-1.2.5-thiadiborolen-Platin	64
2.5.2	Spektroskopische Untersuchungen	65

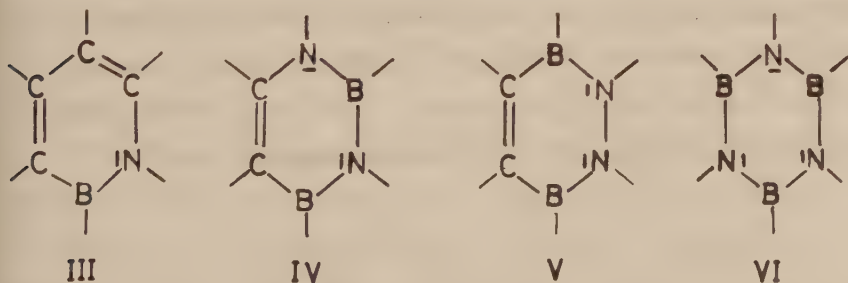
2.5.3	Darstellung von Bis(triphenylphosphan)dime- thyl-benzothiadiborolen-platin und Bis(tri- phenylphosphan)diiod-benzothiadiborolen- platin-Komplexen	69
3	Zusammenfassung	73
4	Experimenteller Teil	79
5	Literaturverzeichnis	108

1. Einführung und Aufgabenstellung

Eines der interessantesten Gebiete in der Bor-Chemie ist die Verwendung von Borheterocyclen als Liganden in Metallkomplexen. Wenn diese Liganden eine Diborylethylengruppierung enthalten, zeigen sie gute Donor- und Akzeptoreigenschaften. Die von Timms ¹⁾ synthetisierten Eisen-, Kobalt- und Nickel-Komplexe des 1,4-Diborins sind ein Beispiel dafür:



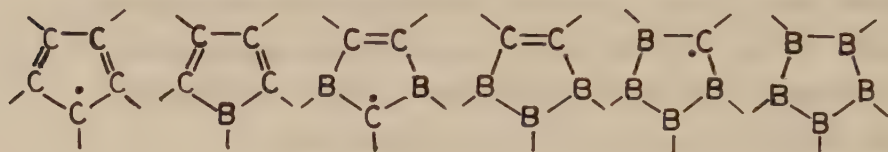
Ersetzt man in Benzol formal C_2 -Einheiten durch die isoelektronischen B-N-Gruppen, so erhält man folgende Bor-Stickstoff-Heterocyclen ^{2,3)}



Von V und VI sind die entsprechenden Tricarbonyl-chrom-Komplexe berichtet worden ^{4,5)}.

Unter den fünfgliedrigen Cyclen nimmt der Cyclopentadienyl-Ligand

in der Komplex-Chemie eine Sonderstellung ein. Durch Austausch von Kohlenstoff- gegen Boratome ergibt sich eine Reihe borhaltiger Heterocyclen der allgemeinen Formel C_nB_{5-n} , von denen jedoch nur VIII im freien Zustand bekannt ist.



VII

VIII

IX

X

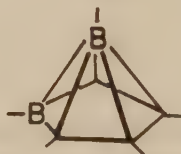
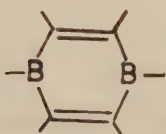
XI

XII

Die Ringe VII bis XII sind Akzeptoren für ein bis sechs Elektronen, die von geeigneten Komplex-Fragmenten geliefert werden können.

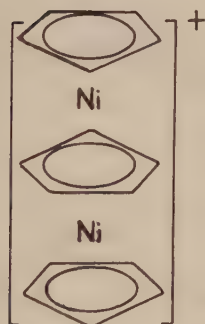
In jüngster Zeit wurden Metallkomplexe dargestellt, die die Liganden VIII bis X enthalten. Komplexe mit den CB_4^- und B_5^- Ringen sind bisher nicht bekannt.

Untersuchungen an fünf- und sechs-gliedrigen Diboraheterocyclen haben gezeigt, daß im allgemeinen die Verbindungen mit fünf Ringatomen die höhere Bildungstendenz besitzen ^{6,7)}. Ihre Stabilität hängt auch von den Substituenten an den Boratomen ab. So ist das 1.4.-Difluoro-1.4.diborin ¹⁾ bis 0°C stabil. Ersetzt man aber die F-Atome durch C_2H_5 Gruppen, tritt eine Umlagerung durch Valenzisomerisierung zum nido-Tetracarbaborane ein ³⁶⁾.

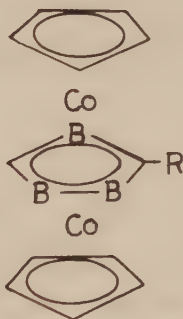


Bis vor wenigen Jahren war der Cyclopentadienylring nur als

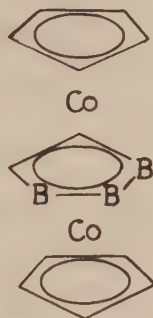
η -Ligand benutzt worden. Das 1972 von Werner und Salzer^{8,9)} hergestellte Tris(π^6 -cyclopentadienyl)dinickel-Kation XIII mit zwei η - und einem μ -(C_5H_5)Liganden¹⁰⁾ stellt den ersten Tripel-deckersandwich dar. Kurz danach wurde über die ersten neutralen Zweikern-Komplexe berichtet, die den Carbaboranyl-Ring in der Brückenposition und Kobalt als Metallatome aufweisen (XIV, XV).



XIII



XIV



XV

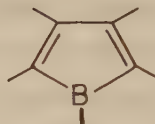
Die Kristallstrukturanalysen¹³⁾ bestätigen die Strukturen der Komplexe XIV und XV, in denen der C_2B_3 -Ligand als Vierelektronen-Akzeptor wirkt.

In unserer Arbeitsgruppe wurden die C_2B_2S -Heterocyklen^{11,12)} XVIII und XIX synthetisiert, denen zwei Elektronen fehlen, um die aromatische π^6 -Elektronen-Konfiguration zu erreichen. Somit sind sie in die Reihe der Borheterocyklen zwischen die Ein- und Mehrelektronen-Akzeptoren einzuordnen. Das Borabenzol XVI akzeptiert ein Elektron, das Borol XVII zwei Elektronen, das 1.3-Diborolen XX drei Elektronen (nach Eliminierung von H)

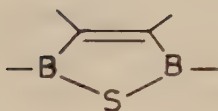
und die beiden isomeren Triboracyclen XXI vier Elektronen.



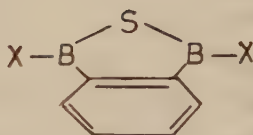
XVI



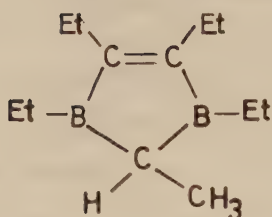
XVII



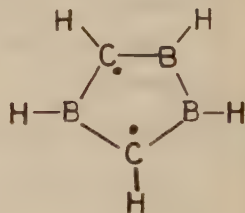
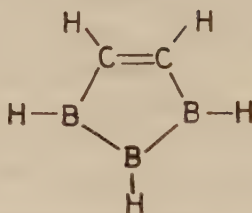
XVIII



XIX

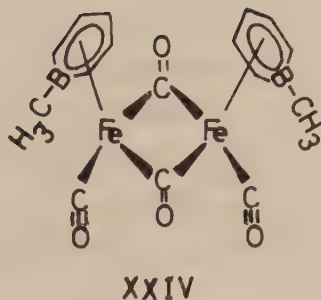
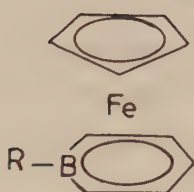
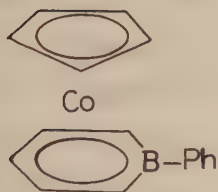


XX

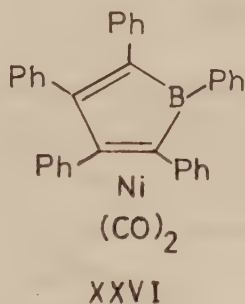
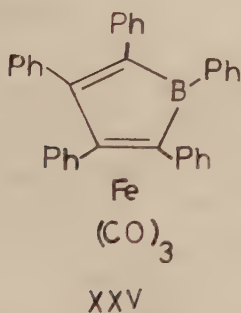


XXI

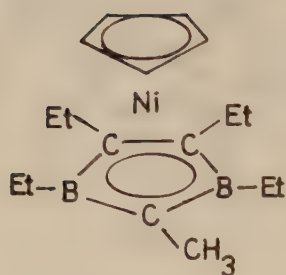
Mit den vorgenannten Liganden wurden zahlreiche Komplexe dargestellt. Durch Ringerweiterung von Kobaltocen mit Phenylhalogenboran gelang die Synthese des Kobalt-Komplexes XXII mit dem Borabenzol-Liganden ¹⁴⁾. Mit überschüssigem BBr_3 bildet sich der Bis(borinato)kobalt-Komplex ¹⁵⁾, dessen Röntgenstrukturanalyse die hexahapto-Anordnung ¹⁶⁾ des Borabenzols beweist. Durch Ligandenaustausch gelang die Darstellung weiterer Borabenzol-Komplexe, wie z. B. XXIII und XXIV ^{17,18)}.



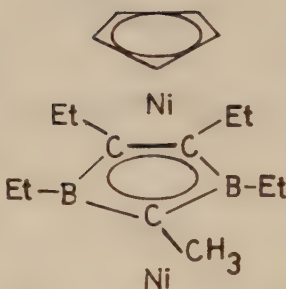
Borol als Zweielektronen-Akzeptor reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Bildung der Komplexe XXV und XXVI ¹⁹⁾.



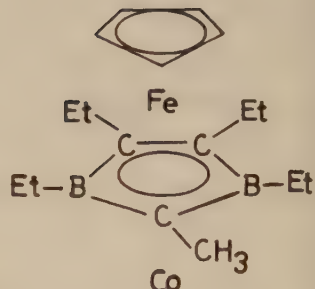
Die Komplexe XXVII ²⁰⁾, XXVIII ²¹⁾ und XXIX ²²⁾ sind ein Beweis dafür, daß der Dreielektronen-Akzeptor Diborolen ³⁵⁾ mit dem Dreielektronen-Donor-Fragment $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ den Sandwich XXVII und den Tripeldecker-Sandwich XXVIII ergeben. Durch simultane Umsetzung mit den Ein- und Zweielektronen-Donoren $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ wurde Komplex XXIX dargestellt.



XXVII

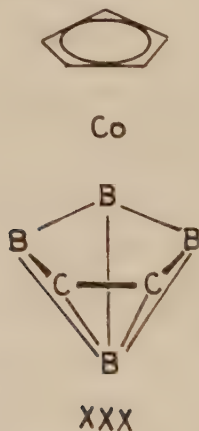


XXVIII

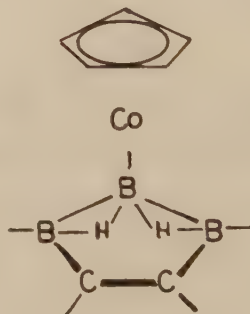


XXIX

In den Komplexen XXX und XXXI liegen die C_2B_3 -Ringe formal als Vierelektronen-Akzeptoren vor, die Elektronen werden von dem $Co(C_5H_5)$ -Fragment und der BH-Gruppe bzw. den beiden Wasserstoff-Atomen geliefert.



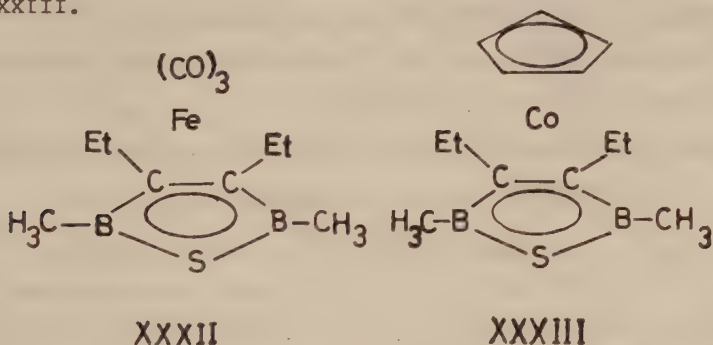
XXX



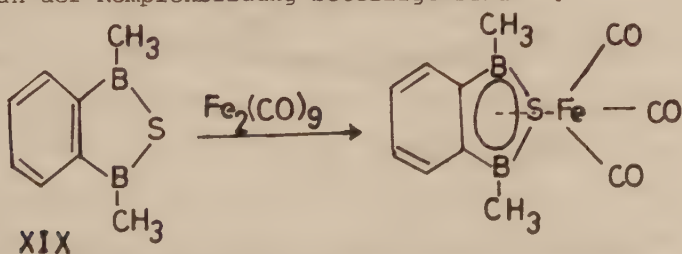
XXXI

Das 1.2.5-Thiadiborolen XVIII ist ein Vierelektronen-Donor-Ligand, in dem der Schwefel und die $C = C$ Doppelbindung die

basischen Zentren präsentieren. Verantwortlich für die Lewis-aciden Eigenschaften des Systems sind die beiden Borylgruppen. Der C_2B_2S -Ring XVIII reagiert mit $Fe_2(CO)_9$ und $(C_5H_5)Co(CO)_2$ unter Eliminierung von zwei CO-Gruppen zu den Komplexen XXXII und XXXIII.



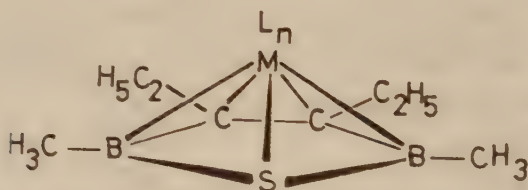
Ueberraschenderweise setzt sich das Benzo-1.2.5-thiadiborolen¹²⁾ XIX mit $Fe_3(CO)_{12}$ bzw. $Fe_2(CO)_9$ zu einem Benzo-1.2.5-thiadiborolen-tricarbonylisen-Komplex um, in dem zwei π -Elektronen des Aromaten an der Komplexbildung beteiligt sind²³⁾.



Die bis jetzt bekannten 1.2.5-Thiadiborolen-Komplexe zeigen im ^{11}B -Kernresonanz-Spektrum eine starke Hochfeldverschiebung, welche das Resultat der Wechselwirkung zwischen Metall- und Boratomen sind. Die Röntgenstrukturanalysen bestätigten die pentahapto-Struktur von 1.2.5-Thiadiborolen-metallcarbonyl-Komplexen. Thioborane zeigen unterschiedliche Ligandeneigenschaften gegen-

über Uebergangsmetallen, da z.B. der Komplex $\text{Me}_2\text{BSMeCr}(\text{CO})_5$ ²⁴⁾ geringe Stabilität besitzt und deswegen ein einfaches Thio-boran-Addukt zu sein scheint. Aufgrund der ^{11}B -Verschiebung ist keine Bor-Metall-Wechselwirkung zu erkennen. Dagegen zeigt die Verbindung Tris(methythio)-boran-tricarbonylchrom²⁵⁾ + 41 ppm Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Kernresonanzsignals infolge der starken Abschirmung des Boratoms.

Nach der Wade'schen Systematisierung für Cluster-Verbindungen²⁶⁾ können die synthetisierten Einkern-Komplexe* $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Mo}(\text{CO})_4$ ²⁷⁾, $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^{28,29)}, $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Ni}(\text{CO})_2$ ³⁰⁾, $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2\text{Ni}$ ³⁰⁾ und $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ⁴⁾ mit sechs Gerüst-Atomen auch als nido-Verbindungen mit $(2n + 4)$ Gerüst-Elektronen betrachtet werden^{31,37)}.



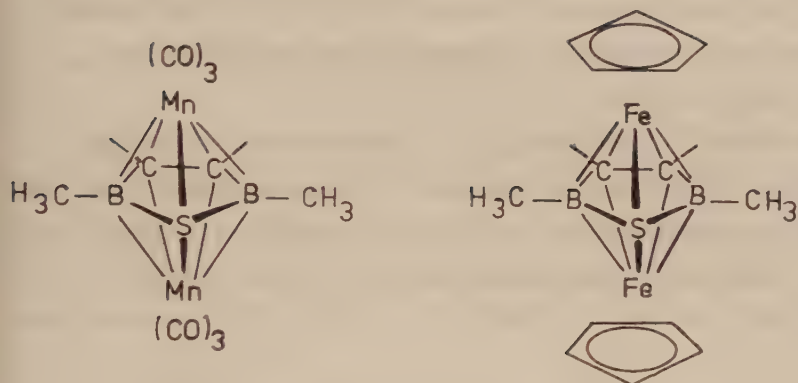
$\text{M} = \text{Cr, Mo, Fe, Ni, Co}$

$\text{L} = \text{CO, C}_5\text{H}_5$

nido-1.2.5-Thiadiborolen Metall-Verbindungen

Die Einelektronendonator-Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ bilden mit $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})$ die Zweikern-Komplexe $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ ^{32,33)} und $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ³⁴⁾ mit closo-Struktur.

* $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S}) \equiv 3.4\text{-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen}$



closo- 1.2.5-Thiadiborolen Metall-Verbindungen

Da in beiden Fällen das Metallatom mit einem Elektron und der (C_2B_2S) Ring mit vierzehn Elektronen an dem Sieben-Vertex-Cluster beteiligt sind, entspricht das dem closo-System mit $(2n + 2)$ Gerüst-Elektronen ³⁷⁾, wobei n die Zahl der Gerüst-Atome bedeutet.

In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob 1.2.5-Thiadiborolene auch mit Hauptgruppenmetallen reagieren, insbesondere mit Alkalimetallen. ESR-Untersuchungen sollen Informationen über die Struktur der Reaktionsprodukte liefern. Es ist zu erwarten, daß anionische Thiadiborolene eine erhöhte Reaktivität aufweisen und damit die Möglichkeit zu neuen Reaktionen bieten. Auch soll der Einfluß verschiedener Substituenten an den Boratomen auf die Reduktion untersucht werden.

Da alle bisherigen Komplexe mit 1.2.5-Thiadiborolenen von diamagnetischer Natur sind, soll versucht werden, paramagnetische Verbindungen herzustellen und ihre chemischen sowie physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Insbesondere

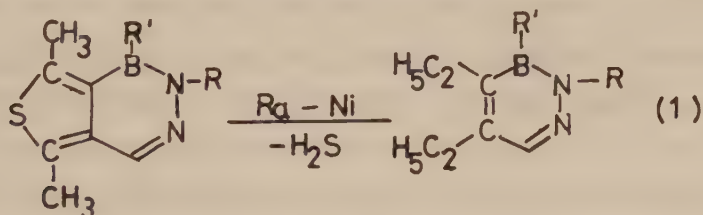
sollen ESR-Untersuchungen Hinweise auf die Struktur dieser Komplexe und reduzierter paramagnetischer Thiadiborolen-Metall-Komplexe geben.

Die bisher dargestellten 1.2.5-Thiadiborolen-Komplexe enthalten bis auf wenige Ausnahmen 3d- Uebergangsmetalle. Als weitere Aufgabe dieser Arbeit gibt es zu klären, ob auch mit Platin Thiadiborolen-Komplexe aufgebaut werden können.

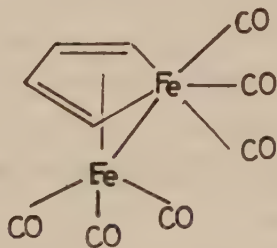
2. Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Reduktion von Thiadiborolen-Derivaten mit Kalium

Bei der Umsetzung schwefelhaltiger Heterocyclen mit Metallen und Metallcarbonylen wird häufig Schwefeleliminierung beobachtet. Die Einwirkung von Raney-Nickel auf Thiophenborazaropyridin-Derivate führte zur Desulfurierung des Thiophenrings und Bildung eines ungewöhnlich stabilen aromatischen 3.2-Borazaropyridins ¹⁰²⁾:



Bei der Umsetzung von Trieisendodecacarbonyl mit Thiophen ³⁸⁾ erfolgt Eliminierung des Schwefelatoms und Bildung eines Zweikern-Komplexes.



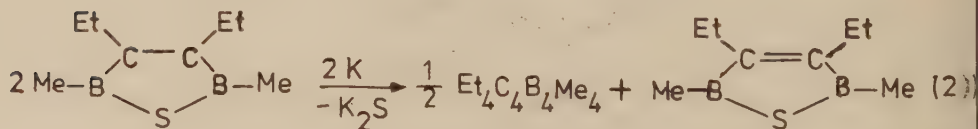
Frühere Versuche, Thiadiborolene mit Alkalimetallen zu reduzieren, waren nicht erfolgreich verlaufen.⁴⁾ Deshalb sollte dieses Problem nochmals unter Variation der Reaktionsbedingungen in Angriff genommen werden.

2.1.1 Einwirkung von Kalium auf 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl- 1.2.5-thiadiborolen

Die Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Kalium wurde mit drei verschiedenen Mol-Verhältnissen (1:1, 1:2 und 1:3) in THF durchgeführt.

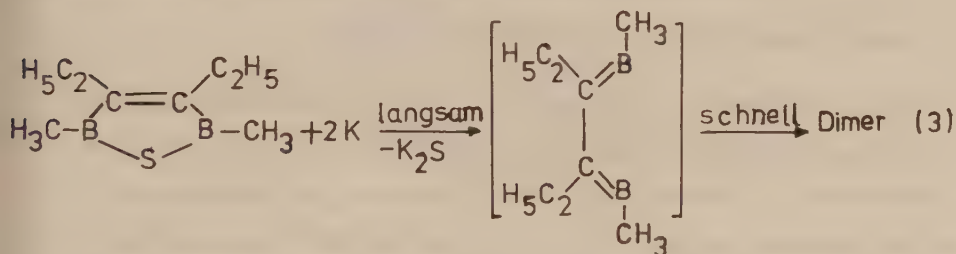
Die 1:1- Umsetzung führt zu einer langsamen Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und Bildung eines grauweißen Niederschlags, welcher als K_2S identifiziert wurde. Als weiteres Produkt wurde eine farblose Flüssigkeit isoliert, bei der es sich um ein Carbaboran handelt. Außerdem wurde Dimethylthiadiborolen zurückgewonnen, was auf die ungünstige Stöchiometrie des Ansatzes zurückzuführen ist. Die Trennung dieses Carbaborans vom Dimethylthiadiborolen war nicht möglich, da beide Verbindungen in dem selben Temperaturbereich destillieren ($50-60^\circ C/0.1$).

Folgender Reaktionsverlauf wird angenommen:



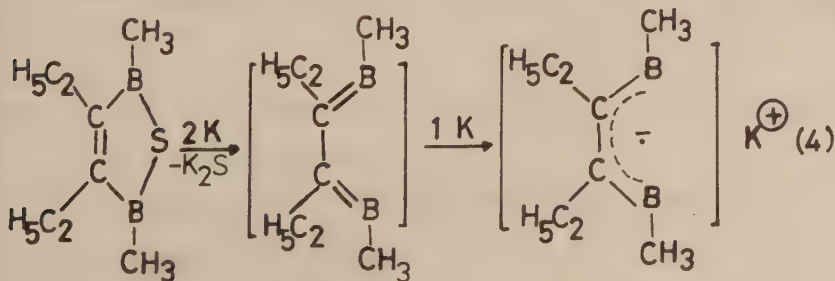
Da Dimethylthiadiborolen nicht zum Radikalanion reduziert wird, sondern unter K_2S -Bildung reagiert, wurde das nächste Experiment mit dem Mol-Verhältnis Thiadiborolen zu Kalium = 1:2 durchgeführt. Dabei setzt sich wieder ein grauweißer Niederschlag ab, und das Reaktionsgemisch nimmt langsam eine braune Färbung an. Auf destillativem Wege konnte eine farblose Flüssigkeit isoliert werden, die luft- und hydrolyseempfindlich ist.

Spektroskopische Untersuchungen (^1H , ^{11}B -NMR, MS) zeigen wieder die Bildung des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Produkts an (s.S. 22). Wahrscheinlich führt die Eliminierung von Schwefel aus dem Ring zu einem 1,4-Diborabutadien-System, welches rasch dimerisiert:



Es war jedoch nicht möglich, ein reines Carbaborane aus dieser Umsetzung zu isolieren, da es mit einer geringen Menge Dimethylthiadiborolen verunreinigt war.

Wenn Dimethylthiadiborolen mit Kalium im Mol-Verhältnis 1:3 in THF reagiert, bildet sich ein grauweißer Niederschlag aus. Nach etwa einer Stunde nimmt das Reaktionsgemisch eine dunkelbraune Färbung an. Die Lösung wird von dem gebildeten Niederschlag abgetrennt. ESR-Experimente (s.S. 14) zeigen, daß ein paramagnetisches Monokalium-Salz entstanden sein muß. Diese Umsetzung läuft schrittweise ab: Im ersten langsamen Schritt erfolgt die Eliminierung von Schwefel unter der Bildung von einem Butadienanalogen System. Danach tritt eine Konkurrenzreaktion ein zwischen der Dimerisierung und der Aufnahme eines weiteren Elektrons unter der Bildung des Monokalium-Salzes.



Das Kalium-Salz ist dunkelbraun und gut löslich in THF, MeTHF und DME.

2.1.2 ESR-Untersuchung des Reaktionsprodukts

Um Hinweise über die Struktur des 2.3-Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadiens zu erhalten, wurde ein Versuch gestartet, 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium in MeTHF zu reduzieren und die Lösung dann im ESR-Experiment zu untersuchen. Zunächst entstand wieder ein grauweißer Niederschlag und nur ganz allmählich (unter Erwärmung im Verlauf einer Stunde) färbte sich die Lösung orange bis braun. Diese Lösung wurde über mehrere Stunden ESR-spektroskopisch untersucht, sie lieferte bei Raumtemperatur ein sehr gut aufgelöstes, linienreiches Spektrum (s. Abb. 1a und Abb. 1b), dessen Intensität, jedoch nicht dessen Auflösung mit sinkender Temperatur abnimmt (Abb. 2). Der isotrope g-Faktor liegt in der Nähe von des freien Elektrons:

$$g = 2.0026 \pm 0.0001.$$

Man findet sieben große Signalgruppen, die sich überlappen. Die Intensitätsverteilung zeigt eindeutig, daß diese Aufspaltung durch sechs äquivalente Protonen erzeugt wird. Anhand einer Simulation konnte für diese große Aufspaltung eine Kopplungskonstante von $a(6\ ^1\text{H}) = 7.8 \pm 0.1\text{ G}$ ermittelt werden.

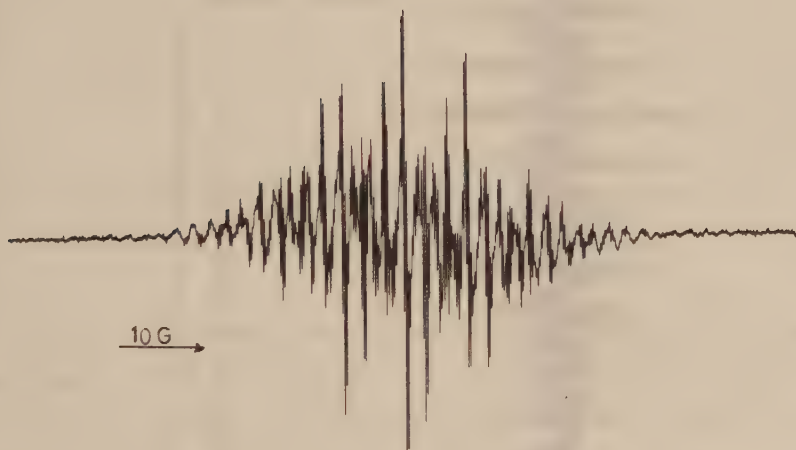
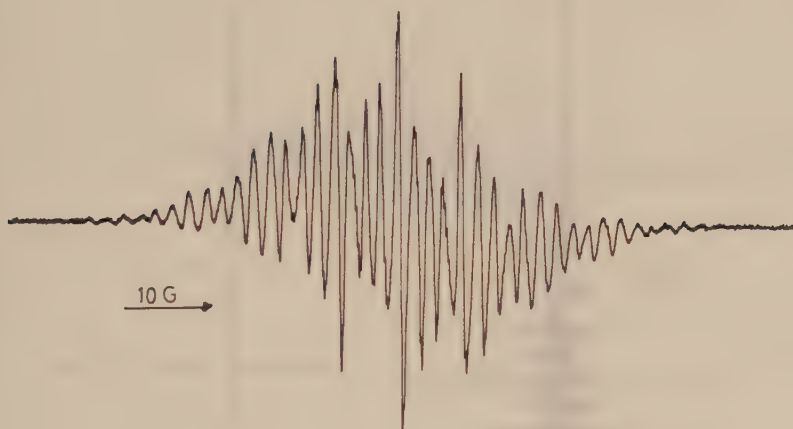


Abb. 1a: ESR-Spektrum des Radikalanion 2.3-Diethyl-1.4-dimethyl-
1.4 diborabutadien
Bereich 100 G. Modulationsamplitude 0.80 und 0.20



Abb. 1b: ESR-Spektrum des Radikalanions aus 2.3 Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadien
Bereich 40 G . Modulationsamplitude 0.02

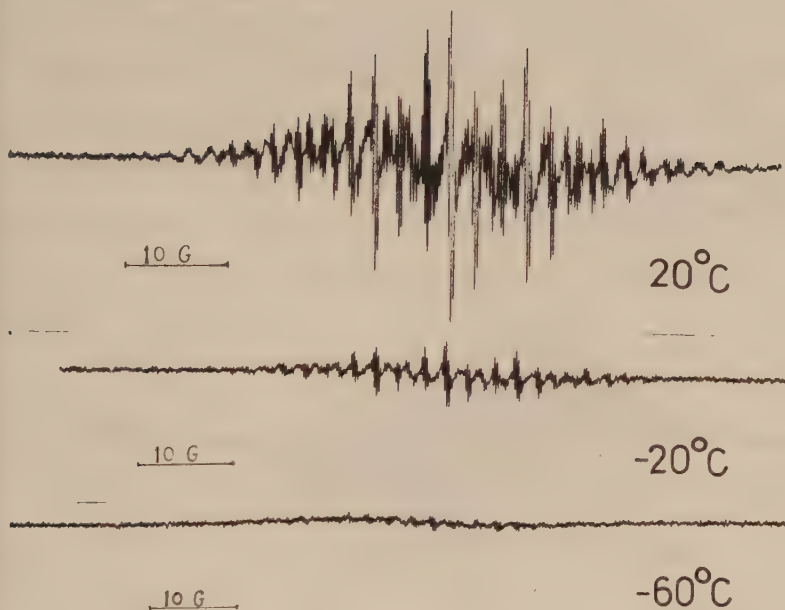


Abb. 2: Temperaturabhängiges ESR-Spektrum des Radikalanion
2.3 Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadien

Als weitere Kopplungen lassen sich die Methylgruppen der Ethylsubstituenten mit 0.20 ± 0.02 G und dessen β -Protonen mit 2.5 ± 0.1 G zuordnen. Die Kopplungskonstante der beiden ^{11}B -Atome beträgt 4.2 ± 0.1 G. Die Simulation des Spektrums wurde mit dem experimentellen Spektrum (100 G) hoher Modulationsamplitude angeglichen. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, daß das Spektrum der Spezies mit zwei ^{11}B -Atomen durch ein Spektrum mit der Kombination $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ überlagert wird. Die Isotopenhäufigkeit beträgt: $^{11}\text{B}/^{11}\text{B} = 64\%$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 32\%$ und $^{10}\text{B}/^{10}\text{B} = 4\%$. Durch den Kernspin von $^{10}\text{B} = 6/2$ ist die Kombination $^{10}\text{B}/^{10}\text{B}$

sicherlich zu vernachlässigen, die Kombination $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ dagegen nicht mehr. Die Intensität der Linien dieses Spektrums beträgt ungefähr ein Viertel der entsprechenden Linien im Hauptspektrum. Sie wirkt sich besonders in den hochaufgelösten Spektren aus. Das simulierte Spektrum ist mit dem experimentellen Spektrum in Abb. 3 wiedergegeben.

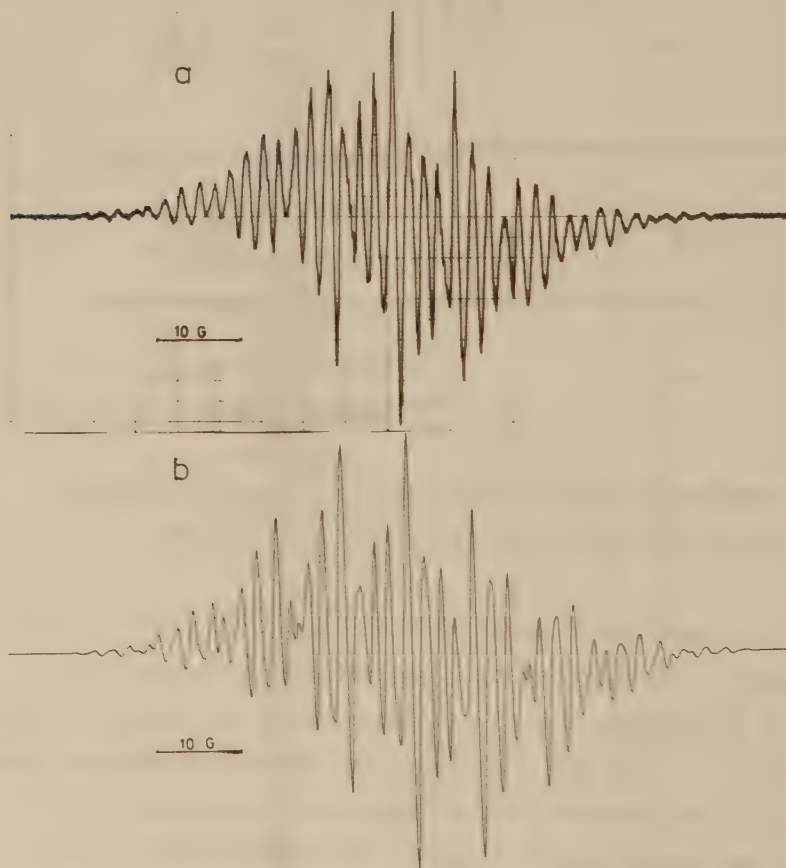
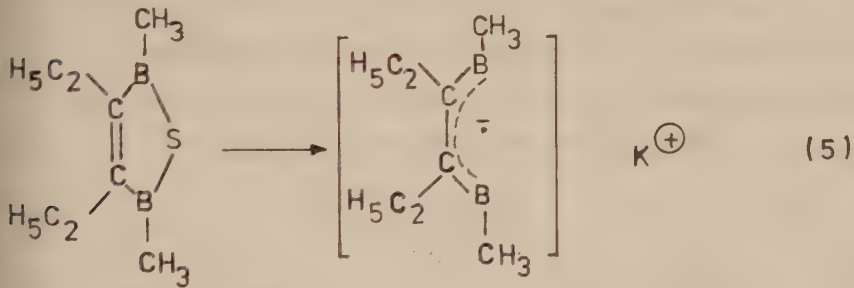


Abb. 3 a. Experimentelles ESR-Spektrum von 2.3 Diethyl-1.4 dimethyl-1.4-diborabutadien-Radikalanion. Bereich 100 G, Modulationsamplitude 0.8.

b. Simuliertes ESR-Spektrum, Bereich 100 G $a_1 = 2.5 \text{ G}(4\text{H})$
 $a_2 = 4.2 \text{ G}$ (zwei ^{11}B), $a_3 = 7.8 \text{ G}(6\text{H})$

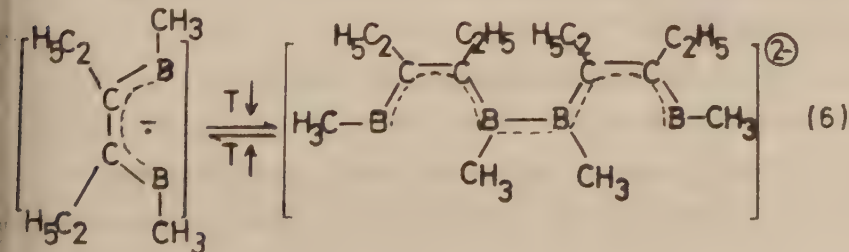
Die Kopplungskonstante der γ -Protonen kann direkt aus dem Spektrum (Abb. 1b) entnommen werden. Die Größe der Kopplungen der β -Protonen der Methyl- und Ethyl-gruppen lassen den Schluß zu, daß nicht ein intakter Ring mit 5π -Elektronen bei der Reduktion von Dimethylthiadiborolen entsteht, sondern ein 1.4-Dibora-Butadien-anion System, das ausgehend vom Dimethylthiadiborolen durch Einwirkung von Kalium infolge Eliminierung von Schwefel als K_2S entsteht:



Die Daten für ein Butadien-anionradikal betragen:

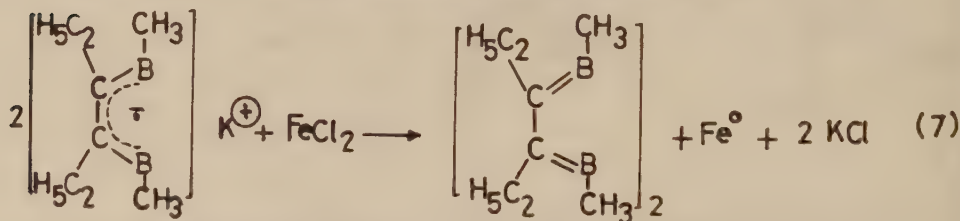
$$a_{1,4} (^1H) = 7.62 \text{ G}, a_{2,3} (^1H) = 2.79 \text{ G} \quad (39)$$

Die reversible Veränderung der Intensität der ESR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich durch eine Dimerisierung mit Spinpaarung zu einem diamagnetischen Dianion erklären, das kettenförmig oder cyclisch sein kann.



2.1.3 Umsetzung des 2.3-Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadien-Kalium-Salzes mit FeCl_2 , NiCl_2 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$

Gibt man unter Rühren eine Suspension von FeCl_2 in THF zu einer THF-Lösung des Diborabutadien-Kaliumsalzes, scheidet sich sofort ein schwarzer Niederschlag ab, dabei nimmt die anfänglich braune Lösung einen gelben Farbton an. Nach Abtrennen des Niederschlages und Entfernung des Lösungsmittels destilliert aus dem gelben Rückstand eine farblose Flüssigkeit, die bei -10°C in Nadeln kristallisiert. Die massenspektrometrische Untersuchung der Substanz zeigt das Vorliegen des Carbaborans an, das aus zwei $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{B}_2(\text{CH}_3)_2]$ Einheiten gebildet sein muß:



In dem Massenspektrum (Abb. 4) ist der Molpeak mit 100 % relativer Intensität zu erkennen. Auch trifft das Isotopenmuster der Fragmente auf vier Boratome zu.

Analog wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, nämlich die Umsetzung des Diborabutadien-Kalium-Salzes mit NiCl_2 in THF. Es konnte wiederum dasselbe Carbaboran aus dieser Umsetzung isoliert werden.

Somit steht fest, daß die Wegnahme eines Elektrons aus dem Diborabutadien-Kalium-Salz zu einem ungünstigen 1.4-Diborabutadien-System führt, welches rasch dimerisiert unter Bildung des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carbaborans. Um diesen Befund zu erhärten, wurde eine

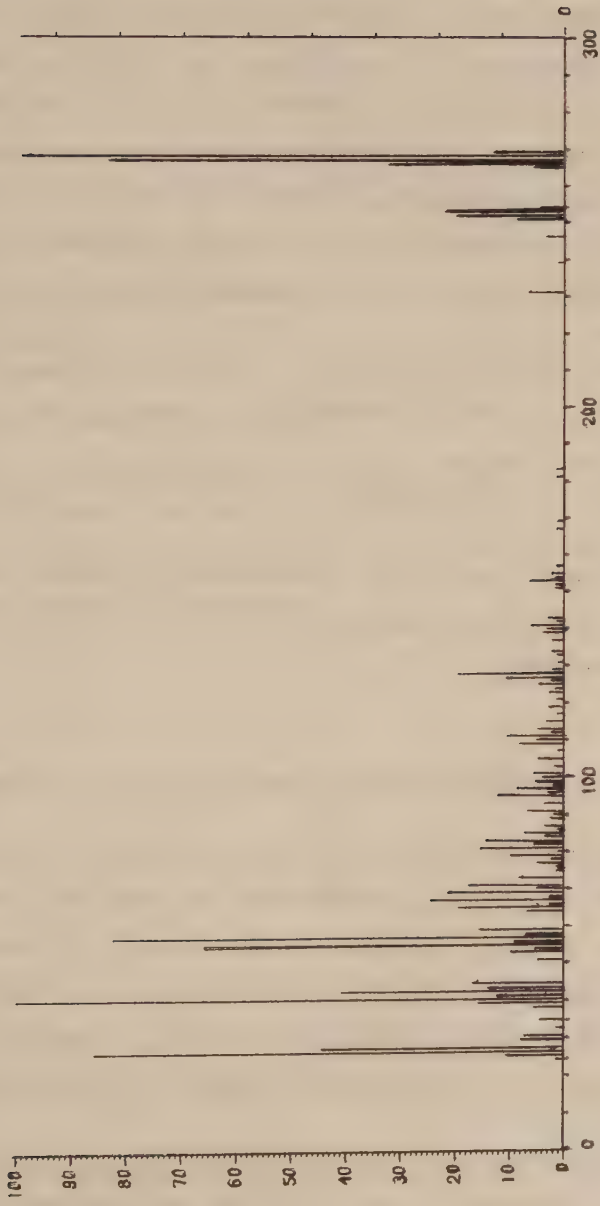
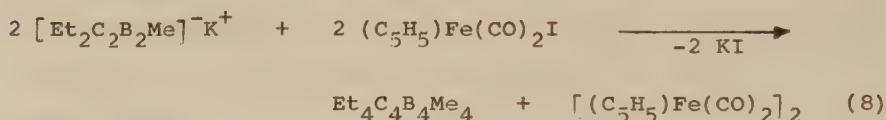


Abb. 4: Massenspektrum von $\text{EtC}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ 70 eV.

Reaktion zwischen Diborabutadien-Kalium-Salz und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ durchgeführt. Dabei wurde $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, gelöst in THF, zu einer THF-Lösung von $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2^-\text{K}^+$ unter Rühren und Rückfluss gegeben. Es bildete sich sofort ein grauer Niederschlag, und die Lösung nahm eine rote Farbe an. Nach Abtrennung des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels destilliert aus dem braunrotem Rückstand das farblose Carboran und bei höherer Temperatur sublimieren rotbraune Kristalle, welche als $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ identifiziert werden.



Das Carboran konnte aus dieser Umsetzung rein isoliert werden. Es ist luft- und hydrolyse-empfindlich, sehr gut löslich in CS_2 , Pentan, Hexan und CHCl_3 .

2.1.4 Spektroskopische Untersuchung des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carborans

Das Protonenresonanzspektrum liefert den wichtigsten Hinweis für die Struktur des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carborans. Es zeigt für die vier (CH_2-C) -Gruppen ein ABX_3 - Spinsystem (Multiplett). Für die vier $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen sind zwei Triplets deutlich zu erkennen. Das Protonenspektrum zeigt außerdem zwei $\text{B}-\text{CH}_3$ -Singulets, welche den Hinweis geben, daß je zwei $\text{B}-\text{CH}_3$ -Gruppen magnetisch äquivalent sind.

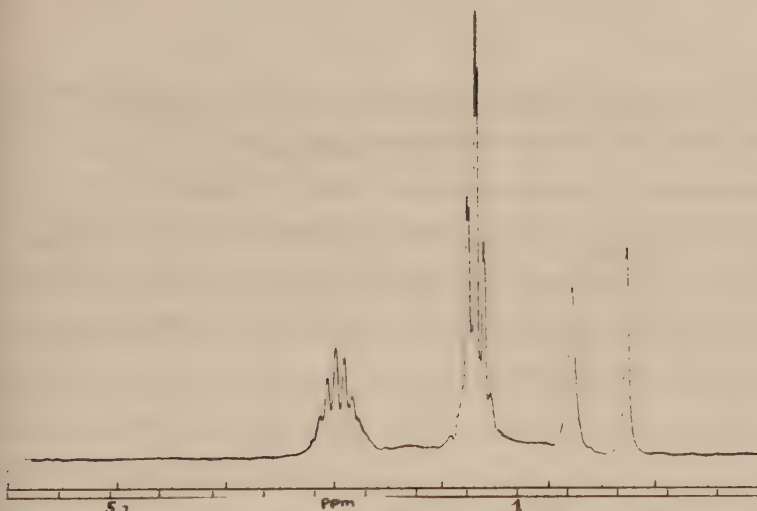


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carborans in CS_2

Die Tieftemperatur-Untersuchungen zeigen, daß unterhalb -20°C die zwei C-CH_3 -Tripletts zusammenfallen und ein Triplett liefert. Bei tieferer Temperatur werden die Signale breiter; dies gilt auch für die CH_2 -Multipletts. Dagegen werden B-CH_3 -Singulets schärfer bei Erniedrigung der Temperatur.

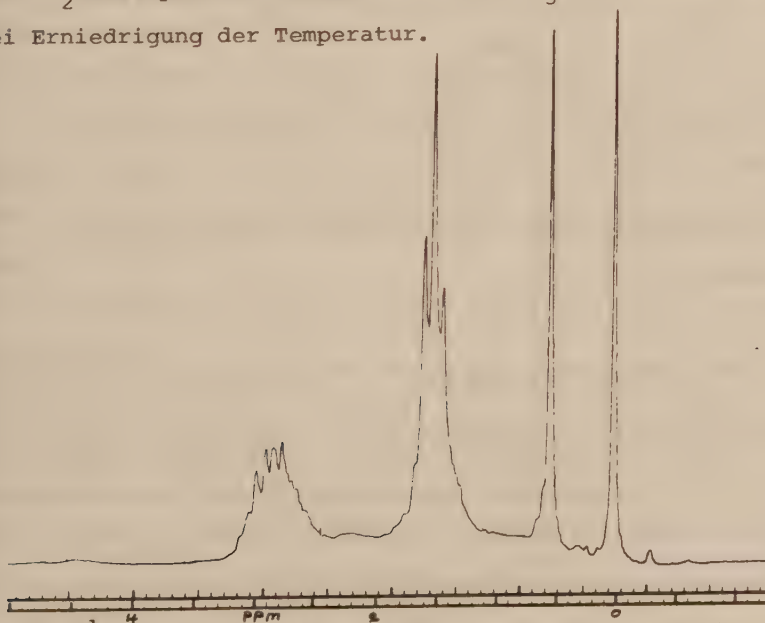


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carboran bei -100°C in CS_2

Im ^{11}B NMR wird ein stark hochfeldverschobenes Signal gefunden ($\delta = -6.3$ ppm), was für viele Carborane zutrifft ⁴⁰⁻⁴³).

Die ^{11}B -NMR-Tieftemperatur-Untersuchung (Abb. 7) ergibt eine Verbreiterung des Signales, jedoch keine Aufspaltung. Daß hier nur ein ^{11}B -Signal gefunden wird, aber trotzdem in dem Protonenspektrum zwei Singulets auftreten, kann durch eine zufällige Überlagerung hervorgerufen werden.



Abb. 7: Tieftemperatureffekt auf ^{11}B -Signale des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carbaboran

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten des $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carbaborans ^{a)}

B-CH ₃	B-CH ₃	C-CH ₃	C-CH ₃	C-CH ₂	^{11}B b)
-0.02(s)	0.50(s)	1.38(T)	1.40(T)	2.70	-6.3
		J = 7.4			

a) δ (ppm) gegen TMS ext. (in CS_2)

b) δ (ppm) gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext. in (CS_2)

2.1.5 Diskussion der Bindungsverhältnisse in dem

$\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carbaboran

Nach der $(2n + 4)$ -Elektronen-Regel für nido-Verbindungen ²⁶⁾ sind für einen $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ -Carbaboran-Cluster mit einer 8-Vertex-Struktur zwanzig Gerüst-Elektronen erforderlich, um die zehn bindenden Molekülorbitale zu besetzen. Diese Elektronen werden durch vier C-Et-Gruppen (12 Elektronen) und vier B- CH_3 -Gruppen (8 Elektronen) geliefert.

Eine closo-Struktur mit $2n + 2$ -Gerüst-Elektronen kann in Polyeder-Systemen mit ausschließlich triangularen Flächen existieren ⁴⁴⁾. Wenn dieses System ein Gerüstatom verliert, dann wird die Struktur eine Lücke und damit eine "nontriangular" Fläche besitzen. Das entspricht der nido-Struktur mit $2n + 4$ -Gerüst-Elektronen ^{45,46)}.

Es gibt zwei wesentliche Befunde über Carbaborane:

a. Die Kohlenstoffatome suchen sich die "low-coordination-position", wenn sich eine Wahl ergibt ⁴⁷⁾. In nido-Carbaboranen ordnen sich die Kohlenstoffatome um die Lücke oder das "open mouth" ⁴⁷⁾.

b. Die Kohlenstoffatome besetzen möglichst nicht benachbarte Polyederplätze.

Für nido- C_4B_4 -Borane ist $\text{C}_4\text{B}_4\text{H}_8$ ^{48,49)} der Grundkörper. Ersetzt man die acht Wasserstoffe durch vier C_2H_5 (an Kohlenstoffatomen) und vier CH_3 (an den Boratomen), gelangt man zum $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{B}_4(\text{CH}_3)_4$. Solch eine Verbindung wird als mittelgroßes Carbaboran betrachtet. Es ist isoelektronisch mit dem schon bekannten Borwasserstoff

B_8H_{12} , der im Kristall eine arachno-Anordnung besitzt ¹⁰³⁾. Für das Carbaboran ¹⁰⁴⁾ $C_2B_6H_{10}$ mit ebenfalls 20 Gerüstelektronen wird neben der nido- auch die arachno-Struktur diskutiert.

Nach diesen Ueberlegungen kann das synthetisierte $Et_4C_4B_4Me_4$ -Carbaboran folgende Struktur besitzen (Abb. 8):

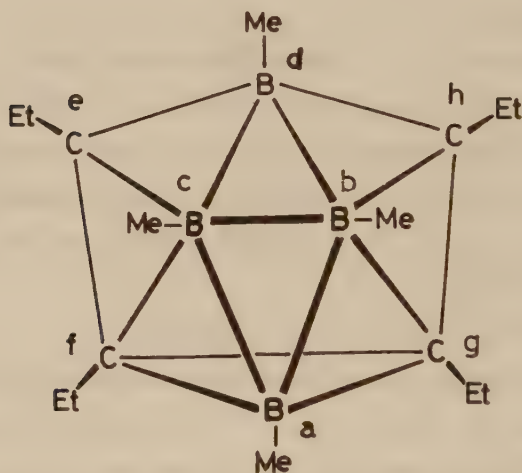


Abb. 8: Strukturvorschlag für das $Et_4C_4B_4Me_4$ -Carbaboran

In Abb. 8 bilden die Atome d e f g h die nido-Fläche, wobei C_h ein Spiegelbild von C_e und C_f wiederum von C_g ist. Die Boratome B_c und B_b sind äquivalent, B_a und B_d unterscheiden sich kaum, da im 1H -NMR-Spektrum nur ein $B-CH_3$ -Signal auftritt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal die magnetische Äquivalenz der B-Atome an.

Da zwei Ethyl-Tripletts im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden, kann eine zweite nido-Struktur - ein trigonales Prisma mit zwei durch Bor besetzte Flächen - sowie eine arachno-Anordnung analog dem B_8H_{12} ausgeschlossen werden.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von der Synthese des $(\text{CH}_3\text{-C})_4(\text{BH})_4$ -Derivates ¹⁰⁵⁾, das durch photochemische Umsetzung von $\text{B}_4\text{H}_8 \text{ Fe}(\text{CO})_3$ mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ in 10 % Ausbeute erhalten wurde. Dieses Carbaboran zeigt zwei ^{11}B -Signale bei -11.7 und -12.5 ppm, aber nur ein scharfes C-CH_3 -Singulett, was sowohl mit einem fluktuierenden nido- als auch mit einem statischen arachno-Molekül vereinbar ist.

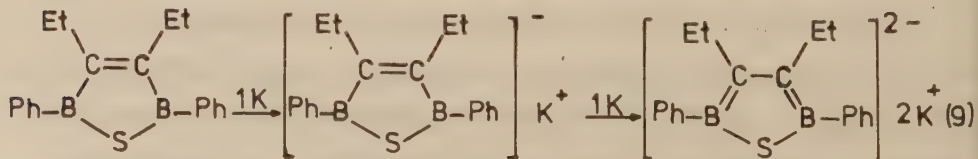
2.1.6 Reduktion von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium

Die Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Kalium führt zur Eliminierung von Schwefel und Bildung des C_4B_4 -Carbaborans. Es ist nun von Interesse, den elektronischen Effekt des Substituenten am Bor auf die Reduktion zu untersuchen. Als Beispiel wurde das Phenyl-Derivat ⁵⁰⁾ des Thiadiborolens für die Reduk-

tion mit Kalium gewählt.

Zwei Umsetzungen von Diphenylthiadiborolen mit Kalium im Mol-Verhältnis 1:1 und 1:2 in THF wurden durchgeführt. Bei der 1:1 -Umsetzung tritt ein rascher Farbwechsel von gelb zu dunkelgrün auf, es fällt kein Niederschlag aus. Das gibt den wichtigen Hinweis, daß keine Schwefeleliminierung in Form von K_2S erzeugt wurde. Ein ESR-Experiment mit dem grünen Reduktionsprodukt in THF zeigt ein gut aufgelöstes, linienreiches Spektrum. Das gibt den Hinweis, daß es sich hierbei um ein Mono-Kalium-Salz des Diphenylthiadiborolens handelt.

In dem 1:2 -Experiment erfolgt ein klarer Farbwechsel von gelb über grün nach dunkelviolett. Eine NMR-Untersuchung des violetten Produkts liefert ein Diphenylthiadiborolen-Signalmuster, jedoch liegt die chemische Verschiebung für die Ethylgruppen bei tieferem Feld (s. Tab. 2). Die Bildung eines π^6 -Systems durch die Aufnahme von zwei Elektronen verursacht eine Entschirmung an den Ethylprotonen. Damit erhöht sich auch die Elektronendichte im C_6H_5 -Ring, so daß es zur Verschiebung des Phenylprotonen nach höherem Feld kommt. Das ^{11}B -Signal von dem Diphenylthiadiborolendianion ist erwartungsgemäß Hochfeld-verschoben und zeigt so die Erhöhung der Elektronendichte an den Boratomen an.



Die Ergebnisse lassen erkennen, daß durch Variation der Stöchiometrie zwischen Diphenylthiadiborolen und Kalium das grüne

Mono- bzw. violette Di-Kalium-Salz entsteht. Die Phenyl-Gruppen stabilisieren im Gegensatz zu Methyl-Gruppen das Dianion durch Delokalisierung der negativen Ladung und verhindern so die Eliminierung des Schwefels als K_2S .

Tabelle 2: NMR- Verschiebungswerte des Diphenylthiadiborolen, Diphenylthiadiborolen-dikalium-Salzes und Diphenylthiadiborolen-tricarbonyleisens

Verbindung	$C-CH_3^a$	$C-CH_2^a$	$H_{Ar}^{m,p,a}$	$H_{Ar}^{o,a}$	11_B^b
$Et_2C_2B_2Ph_2S$	0.73(T)	2.38(Q)	7.2(M,3)	7.8(M,2)	43.7
$[Et_2C_2B_2Ph_2S]^{2-}$	1.15(T)	2.78(Q)	6.8(M,3)	7.7(M,2)	28.8
$Et_2C_2B_2Ph_2SFe(CO)_3$	1.22(T)	2.4 bis 2.2(M)	7.2(M,3)	7.8(M,2)	26.1

a) in Deutero-THF gegen TMS ext.

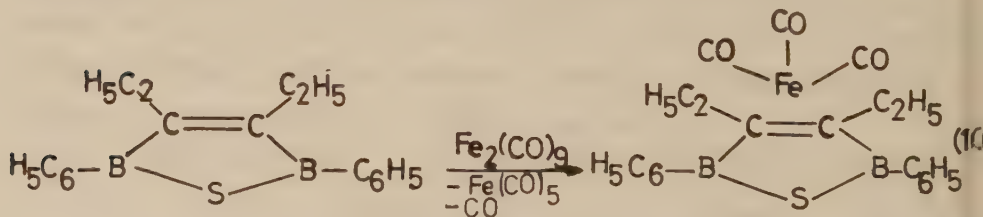
b) in Deutero-THF gegen $BF_3 \cdot OEt$ ext.

2.2 Darstellung und Eigenschaften von 1.2.5-Thiadiborolen-Metall-Komplexen

2.2.1 Synthese von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5 thiadiborolen-tricarbonyleisen

In Thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplexen liegen nach der π^6/d^6 Systematik ein π^6 -System Thiadiborolendianion und eine d^6 -Eisencarbonyl-Gruppierung vor. Um einen spektroskopischen Vergleich mit dem rot-violetten Thiadiborolendianion (s.S. 27) durchzuführen zu können, wurde das entsprechende Diphenyl-thiadiborolen-tricarbonyleisen synthetisiert. In Tabelle (2) sind die spektroskopischen Daten zusammengefaßt.

In siedendem n -Hexan reagiert Diphenylthiadiborolen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter sofortiger Entwicklung von Kohlenmonoxid. Dabei nimmt die anfangs gelbe Lösung eine rote Färbung an, aus der nach Filtrieren und Einengen bei -30°C Diphenylthiadiborolen-tricarbonyleisen in 52 % Ausbeute als orange Kristalle erhalten werden. Das Produkt läßt sich aus n -Hexan gut umkristallisieren, Schmp. 96°C .



Die kernresonanzspektroskopischen Daten zeigen, daß die beiden Multipletts der ortho- und meta/para-Protonen der $\text{B-C}_6\text{H}_5$ -Gruppen gegenüber den freien Liganden unverändert geblieben sind. Für die CH_2 -Protonen der Ethylgruppen treten anstelle des Quartetts beim freien Ligand zwei deutlich getrennte

Signalgruppen auf, die nach tieferem Feld verschoben sind.

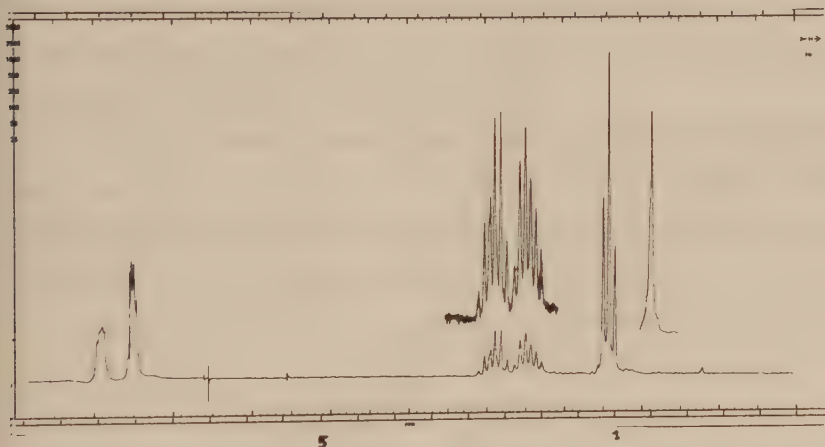


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von 3,4-Diethyl-2,5-diphenyl-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen in CS_2

Der Grund, daß zwei Signalgruppen in dem Komplex auftauchen, ist die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen ($I/\nu_0\delta$ Verhältnis: $I = 7.3 \text{ Hz}$, $\nu_0\delta = 44.4 \text{ Hz}$, $I: \nu_0\delta = 1:6$). Dies wird durch den Einfluß des Eisentricarbonylfragments hervorgerufen. Das Triplett der Methylgruppen erfährt ebenfalls eine Verschiebung zu tiefem Feld.

Das ^{11}B -NMR-Signal (s. Abb.10) erscheint bei 26.1 ppm, so daß eine Hochfeldverschiebung von 17.6 ppm gegenüber dem freien Ligand auftritt. Dies zeigt eindeutig, daß eine Bindungsbeziehung zwischen den Boratomen und dem Metall vorliegt.

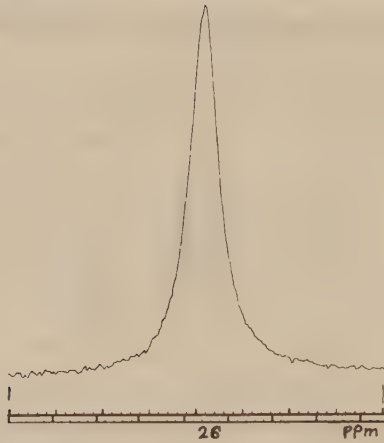


Abb. 10: ^{11}B NMR-Spektrum von 3,4 Diethyl-2,5 diphenyl-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonylisen in CS_2

Im Schwingungsspektrum des Diphenylthiadiborolen-tricarbonyl-eisens (Abb.11) findet man die erwarteten zwei starken Carbonyl-absorptionsbanden bei 2060 (s) und 2000 (b) cm^{-1} . Die $\text{C} = \text{C}$ Valenzschwingung ist um 50 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen gegenüber dem freien Ligand verschoben und erscheint bei 1470 cm^{-1} .

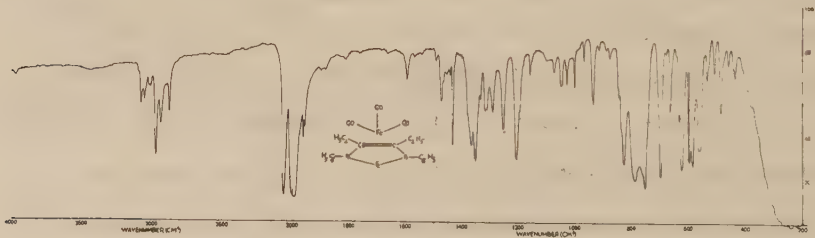
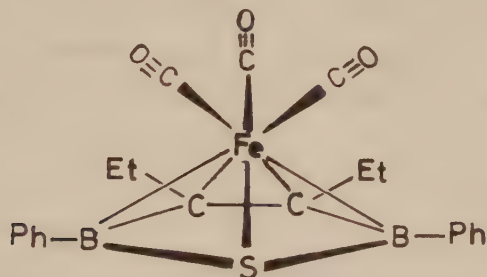


Abb.11: IR-Spektrum von 3,4,Diethyl-2,5-diphenyl-1,2,5-thiadi-borolen-tricarbonylisen (KBr)

Im Massenspektrum zeigt der Komplex den Molpeak bei $m/e = 430$ (6 %). Es tritt ein Verlust von Carbonylgruppen auf, mit einer relativen Intensität von 100 % erscheint das Diphenylthiadiborolen-eisen Fragment.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß der Diphenylthiadiborolentricarbylisen-Komplex analog den schon bekannten Thiadiborolentricarbylisen-Komplexen ⁴⁾ eine pentahapto-Struktur besitzt. Mit 6 Gerüstatomen und 16 Gerüst-Elektronen gehört der Komplex zu den nido-Metallocarbaboran-Strukturen.



Zur weiteren Charakterisierung des Diphenyl-thiadiborolentricarbylisen-Komplexes wurde ein Mössbauer-Spektrum aufgenommen. Die Quadropolaufspaltung $\Delta E^Q = 1.867 \text{ mm s}^{-1}$, die Isomerieverschiebung $\delta = 0.401 \text{ mm s}^{-1}$. Die Meßwerte sind aufgenommen bei $T = 80^\circ\text{K}$. Die Werte der Isomerieverschiebung sind auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ bezogen.

Diese Daten stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Daten von Dimethylthiadiborolentricarbylisen ⁴⁾ überein. Das zeigt, daß auch in diesem Komplex Eisen als d^6 vorliegt.

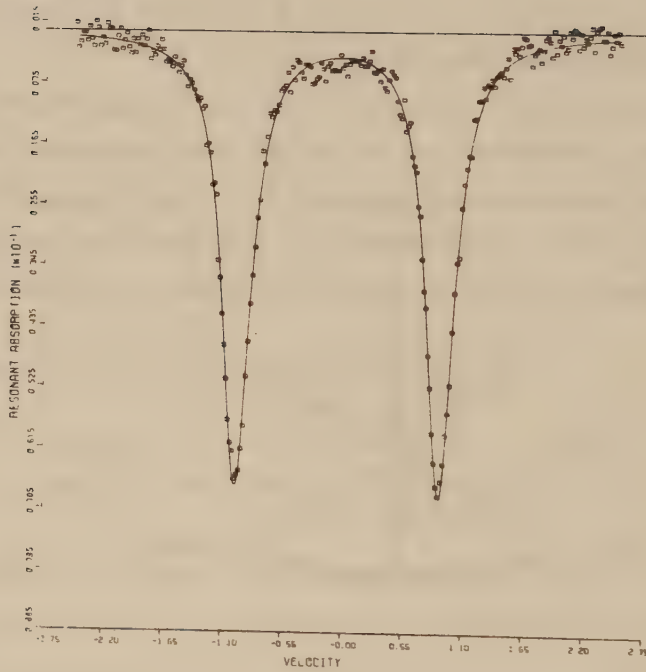
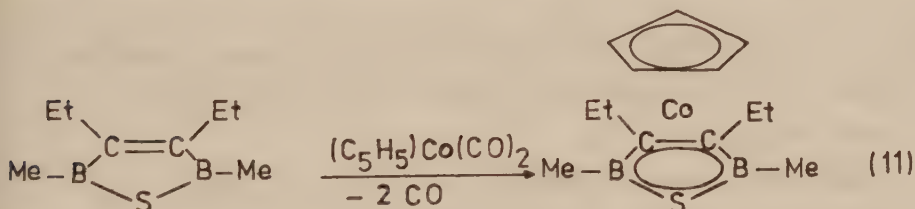


Abb. 12: Mössbauer-Spektrum von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-
1.2.5-thiadiborolentriticarbonyleisen

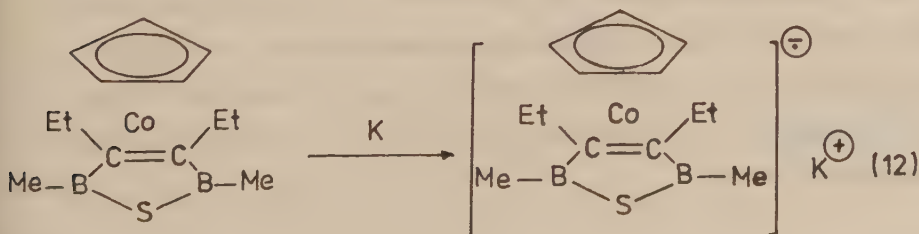
2.2.2 Darstellung von Cyclopentadienyl-(3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)-kobalt-Radikalanion

Da sich die Liganden Dimethyl- bzw. Diphenylthiadiborolen reduzieren lassen, sollten auch die Akzeptoreigenschaften des Thiadiborolenrings in Komplexen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt dargestellt und mit Kalium umgesetzt.

Dimethylthiadiborolen reagiert mit Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl ⁵¹⁻⁵⁴⁾ unter CO-Entwicklung zu Cyclopentadienyl-(3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)kobalt ⁴⁾, welches als dunkelrote, luftempfindliche Substanz sublimiert wird.



Der Komplex reagiert schnell mit Kalium in THF, MeTHF oder DME. Man erkennt das Ende der Reaktion an der Farbänderung von braun-rot nach grün.



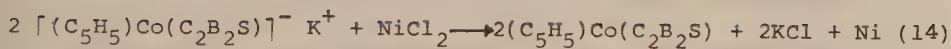
Um die Frage zu entscheiden, ob sich das Elektron des Kaliums in einem Ligand- oder Metall-Orbital befindet, wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden zusammen mit der isoelektronischen $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ -Verbindung (s. S. 45) diskutiert.

An dieser Stelle soll noch kurz auf die chemischen Eigenschaften des $[(C_5H_5)Co(C_2B_2S)]^-$ Radikalanions eingegangen werden. Diese Verbindung sollte sich zum Aufbau neuer Tripel- und Tetraeder-Komplexe eignen, falls das Elektron in einem energetisch günstigen Orbital sich befindet.



Der erste Tetradecker-Komplex mit zwei C_2B_2S -Ringen in Brückenstellung und sechs terminalen Liganden wurde kürzlich von C. Böhle dargestellt ⁵⁵⁾.

Um eine Tetradecker-Sandwich-Verbindung zu synthetisieren, ist die Umsetzung von $[(C_5H_5)Co(C_2B_2S)]^- K^+$ mit $NiCl_2$ durchgeführt worden. Beim Zusammentropfen von THF-Lösungen beider Substanzen entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, und eine Farbveränderung von grün zu braunrot wird beobachtet. Nach Abtrennen des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels wird der braunrote Rückstand durch NMR, Massenspektrum und Analysen als $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$ -Komplex identifiziert. Die Wiedergewinnung von dem Komplex ist in Einklang mit folgender Formulierung des Reaktionsablaufes:

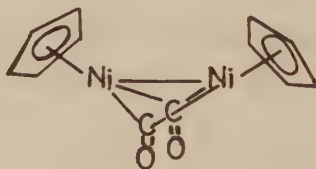


Analog reagiert FeCl_2 unter Oxidation des Anions. Damit zeigt sich, daß der $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})$ -Sandwich nicht zum Aufbau von Tetradecker-Komplexen geeignet ist.

2.3 Cyclopentadienylnickel-thiadiborolen-Komplexe

2.3.1 Cyclopentadienyl-nickelcarbonyl-dimer und Nickelocen als Lieferanten für das Cyclopentadienyl-nickel-Fragment

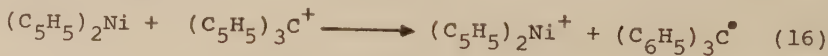
Tilney-Bassett und Mills ⁵⁶⁾ haben gezeigt, daß dimeres Cyclopentadienyl-nickelcarbonyl ⁵⁷⁾ strukturell dem Dikobalt-octacarbonyl und Dieisen-octacarbonyl-dianion ähnlich ist. Die verbrückenden CO-Gruppen sind nicht coplanar mit den zwei Metallatomen angeordnet.



Cyclopentadienyl-nickelcarbonyl reagiert unter Verlust von zwei CO-Gruppen mit Acetylen-Verbindungen und führt zu Komplexen der allgemeinen Formel $(C_5H_5Ni)_2 RC \equiv CR$, ⁵⁸⁾. Alle Cyclopentadienyl-nickel-acetylen-Komplexe besitzen eine intensive grüne Farbe. Neben $[C_5H_5Ni(CO)]_2$ ist auch Nickelocen ⁵⁹⁾ als Lieferant für das Cyclopentadienyl-nickel-Fragment geeignet. Umsetzungen mit Lewis-Basen L führen zu Verbindungen des Typs NiL_4 bzw. NiL_2 . Das Nickelzentralatom hat in diesen Komplexen die Oxidationsstufe null (d^{10} -System) ⁶¹⁻⁶⁷⁾.

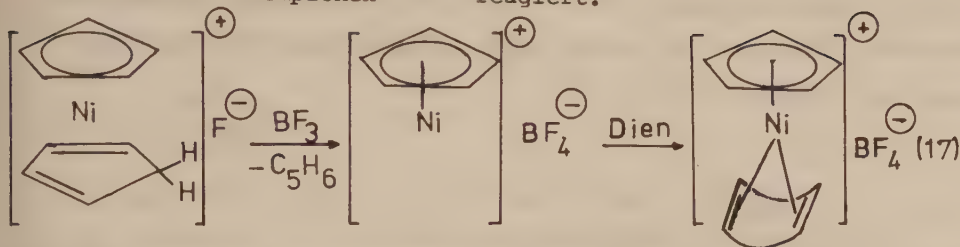


Einige Reaktionen sind bekannt mit elektrophilen, Lewis-aciden Agenzien ⁶⁸⁾: die Umsetzung mit Triphenylmethylchlorid ⁶⁹⁾ führt unter Elektronen-Transfer zu $(C_5H_5)_2 Ni^+$.



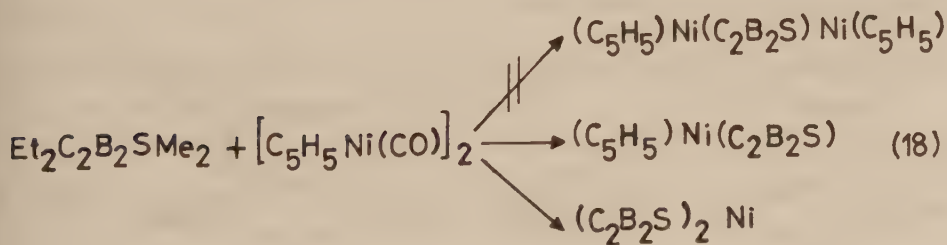
Die Wirkung von HF und BF_3 auf Nickelocen ergibt eine Species, welche mit Dienen unter Bildung von kationisch π -cyclopentadienyl-

nickel-diolefin-Komplexen^{70,71)} reagiert.



Für die Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ mit Dimethylthiadiborolen ergeben sich drei Möglichkeiten:

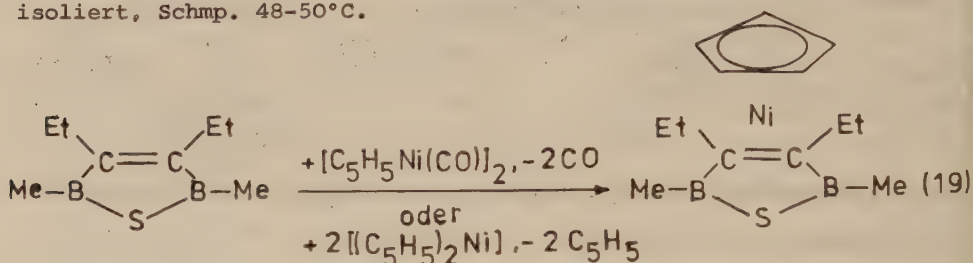
- Dimethylthiadiborolen schiebt sich zwischen die $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ -Gruppen ein und bildet einen neutralen 34-Elektronen-Zweikernkomplex.
- Dimethylthiadiborolen reagiert nur mit einem Fragment unter Bildung eines paramagnetischen 19-Elektronen-Komplex.
- Dimethylthiadiborolen setzt sich nach Gl (18) zu dem diamagnetischen Bis(dimethylthiadiborolen)nickel-Sandwich um.



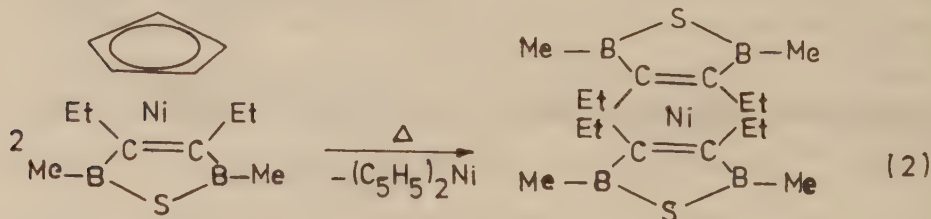
2.3.2 Umsetzung von dimeren Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl bzw. Nickelocen mit 3.4-diethyl-2.5 dimethyl-1.2.5-thiadiborolen

In siedendem Benzol reagieren Dimethylthiadiborolen und Cyclopentadienyl-nickelcarbonyl-Dimer unter CO-Entwicklung. Die Reaktion verläuft langsam, sie dauert 6 h bei 80-90°C. Durch Sublimation

wird Cyclopentadienyl-(3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)nickel in Form grüner, sehr luftempfindlicher Kristalle isoliert, Schmp. 48-50°C.



Wenn die Reaktion in Mesitylen unter Rückfluß durchgeführt wird, entsteht nach ≈ 5 h Bis(dimethylthiadiborolen)nickel und Nickelocen (s.S. 54). Der Verlauf dieser Reaktion ist temperatur- und zeitabhängig. Unter 100°C ist es möglich, den paramagnetischen 19-Elektronen Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel-Komplex zu isolieren. Zwischen 150-170°C symmetrisiert sich der Komplex unter Bildung des diamagnetischen Bis(dimethylthiadiborolen)nickel-Sandwichs und Nickelocen.



Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel ist sehr gut löslich in Benzol, n-Hexan, THF, MTHF und DME, und bei Abwesenheit von Luft auch stabil.

2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen der paramagnetischen Thiadiborolen-Sandwich-Komplexe

a) Infrarot-Spektren

Cyclopentadienyl (dimethylthiadiborolen)nickel liefert ein Schwingungsspektrum, das dem des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalts sehr ähnlich ist. Abb. (14) und (15). Die C-H-Valenzschwingungen der Alkylgruppen erscheinen in der Nähe von 3000 cm^{-1} . Daneben fällt eine schwache Bande bei 3100 cm^{-1} für C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienyl-Ringes auf. Die mittelstarke Bande bei 1090 und 1010 cm^{-1} sowie die Absorption bei 830 cm^{-1} sind typische Schwingungen des C_5H_5 Liganden⁷²⁻⁷⁴). Die C=C-Valenzschwingung erscheint bei 1473 cm^{-1} und ist um 62 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben gegenüber dem freien Ligand. Die C=C-Valenzschwingung des analogen Kobalt-Komplexes liegt bei 1466 cm^{-1} .

Die Aehnlichkeit beider Schwingungsspektren deutet an, daß es sich hier um verwandte Strukturen handelt.

b) Massenspektrum

Auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Thiadiborolen-Ring und dem Cyclopentadienyl-nickel-Fragment kann aufgrund des Massenspektrums geschlossen werden. Bei 70 eV tritt das Molekülion als intensivster Peak (100 %) des Spektrums auf. Das Fragmentierungsbild zeigt, daß keine glatte Abspaltung des Thiadiborolen-Liganden erfolgt, sondern eine Eliminierung von Alkylgruppen stattfindet. Das Cyclopentadienyl-nickel-Fragment erscheint in einer relativen Intensität von 66 %. Da Bor und Nickel aus den Isotopen ^{10}B , ^{11}B

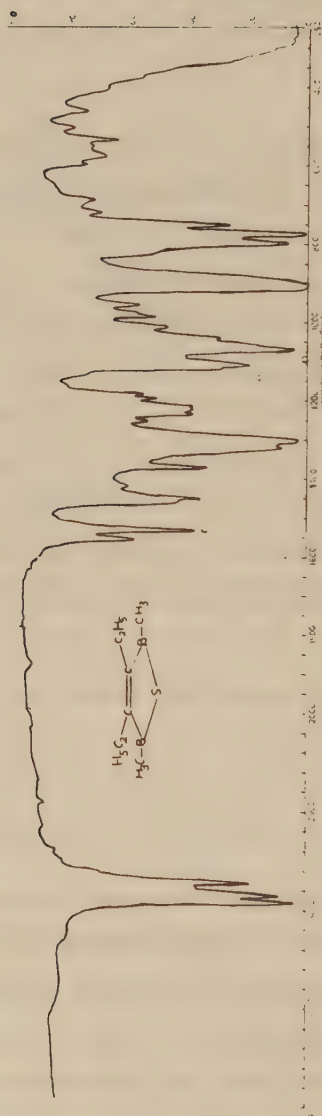


Abb. 13 IR-Spektrum von 3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen
in C_2Cl_4

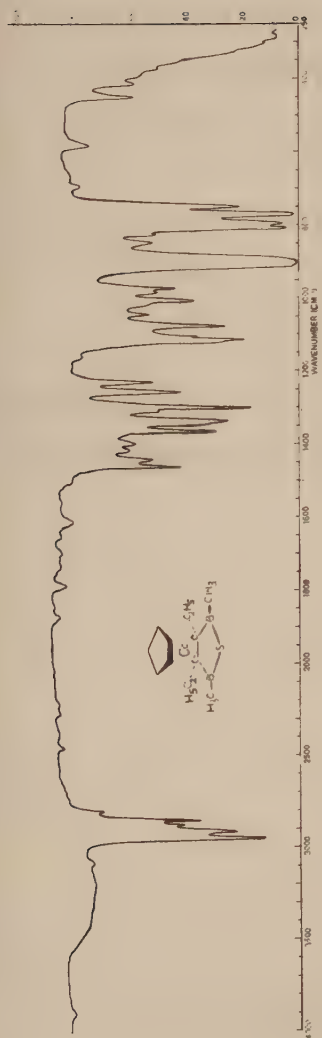


Abb. 14: IR-Spektrum von Cyclopentadienyl(3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen)kobalt in C_2Cl_4

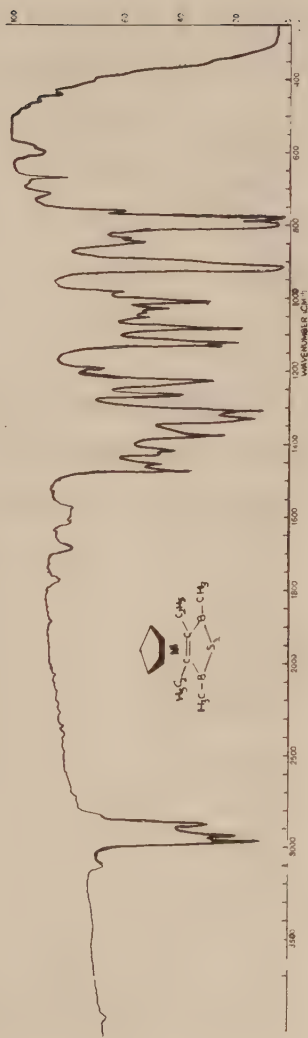


Abb. 15: IR-Spektrum von Cyclopentadienyl(3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen)nickel in C_2Cl_4

und ^{58}Ni , ^{60}Ni bestehen, werden zur Berechnung der Isotopenverteilung die Koeffizienten der Polynome miteinander multipliziert, zueinander ins Verhältnis gesetzt und auf ganze Zahlen abgerundet⁷⁵⁾.

Für die Kombination B_2Ni ergibt sich unter Berücksichtigung ($^{58}\text{Ni} : ^{60}\text{Ni} = 2.59 : 1$) folgendes Isotopenmuster (gerundet):

	$^{10}_{\text{B}}^{11}_{\text{B}}^{58}_{\text{Ni}}$	$^{11}_{\text{B}}^{11}_{\text{B}}^{58}_{\text{Ni}}$	$^{10}_{\text{B}}^{11}_{\text{B}}^{60}_{\text{Ni}}$	$^{11}_{\text{B}}^{11}_{\text{B}}^{60}_{\text{Ni}}$
		$^{10}_{\text{B}}^{10}_{\text{B}}^{60}_{\text{Ni}}$		
	$\text{M}^+ -1$	M^+	$\text{M}^+ +1$	$\text{M}^+ +2$
ber.	4,9	10	1.9	3.8
gef.	4,6	10	3.4	4.2

Die gefundene Isotopenverteilung stimmt gut mit den Berechnungen Abb. (16) überein. Die Abweichung $\text{M}^+ +1$ von dem berechneten Wert kann auf ^{13}C zurückgeführt werden.

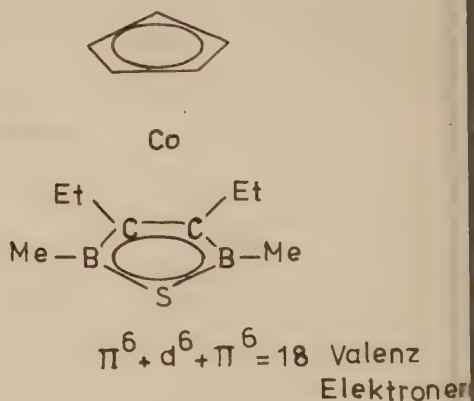
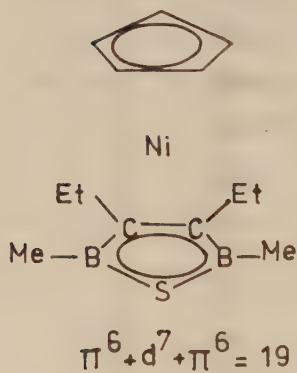


Abb. 16: Massenspektrum von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel

c) ESR-Untersuchungen des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickels und des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt-radikalanions.

a. Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel-Komplex.

Da die Elektronenbilanz des Cyclopentadienyl-(dimethylthiadiborolen)nickel-Komplexes mit 19 Elektronen eine ungerade Anzahl ergibt, liegt ein paramagnetischer Komplex vor. Im ^1H -NMR-Experiment werden deshalb im Gegensatz zur diamagnetischen Cyclopentadienyl-(dimethylthiadiborolen)kobalt-Verbindung keine Protonenresonanzsignale erhalten.



Ein ESR-Versuch in Toluol oder THF als Lösungsmittel ergibt schon bei Raumtemperatur ein unstrukturiertes Signal, (s. Abb. 17).

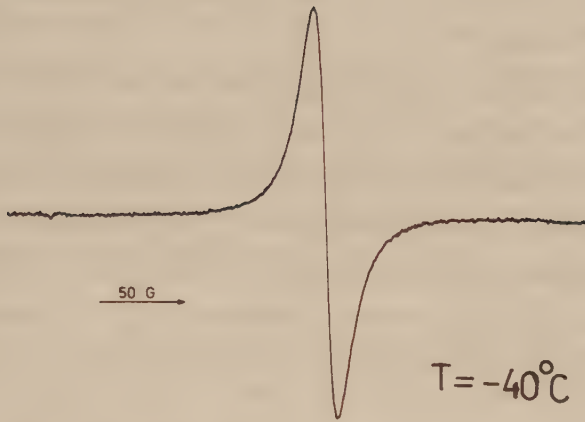


Abb.17: Isotropes ESR-Spektrum des Ni-Komplexes in Toluol

Die Linienbreite dieses Signales ist temperaturabhängig, das Minimum wurde bei $T = -40^{\circ}\text{C}$ gefunden (Abb. 18)

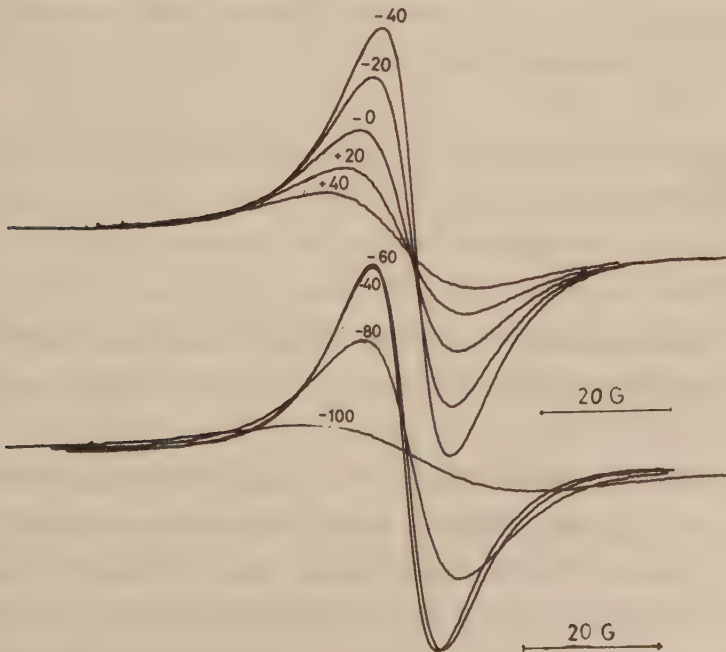


Abb. 18: Isotropes temperatur-abhängiges ESR-Spektrum von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel in Toluol

Die Linienbreite beträgt 8 G und der isotrope g-Faktor

$$\langle g \rangle = 2.0524 \pm 0.0005.$$

Im Komplex sollte demnach ein ungepaartes Elektron vorliegen.

Zur Frage des MO-Charakters des freien Elektrons wurde eine ESR-Untersuchung des Nickel-Komplexes in Me-THF im glasartig erstarrten Medium bei -160°C durchgeführt. Das ESR-Spektrum

(Abb. 19) indiziert orthorhombische Symmetrie mit 3 g-Faktoren, die deutlich voneinander getrennt auftreten: $g_1 = 2.12 (\pm 0.005)$, $g_2 = 2.03 (\pm 0.005)$ und $g_3 = 1.99 (\pm 0.005)$.

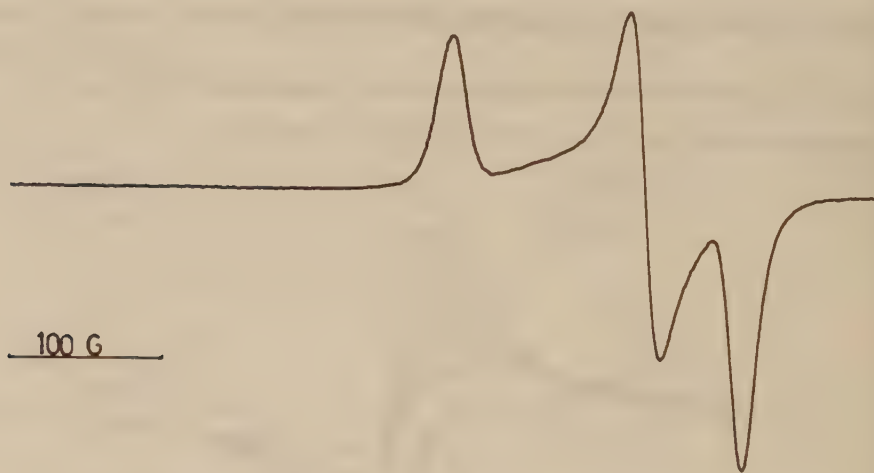


Abb. 19: ESR-Spektrum von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel Komplex im glasartig erstarrten Medium (X-Band)

Starkes Abweichen der g-Faktoren vom g-Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) spricht für eine starke Bahnbeteiligung des Zentralmetalls an dem MO, das vom ungepaarten Elektron besetzt wird. Da in den ESR-Experimenten keine Liganden-Hyperfeinstruktur zu sehen ist, wurde versucht, via ENDOR-Spektroskopie Aufschluß über

Kopplungskonstanten mit den α - und β -Protonen der Liganden zu erhalten. Allerdings war bei ESR-Versuchen in Lösung keine Sättigung des Resonanzsignales zu erreichen, so daß ENDOR-Spektroskopie für das glasartig erstarrte Medium mit Nujol als Lösungsmittel durchgeführt werden konnte. Aus apparativen Gründen waren nur ESR-Uebergänge an den Stellen g_2 und g_3 zu beobachten.

Als Kopplungskonstanten ergeben sich bei -110°C für g_3 : $A_{31} = 0.71 \pm 0.05$ G, $A_{32} = 1.36 \pm 0.05$ G und g_2 : $A_2 = 0.84 \pm 0.05$ G. Eine eindeutige Zuordnung kann wegen der fehlenden Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren nicht durchgeführt werden. Da keine weiteren Kopplungen in der ENDOR-Untersuchung gefunden werden konnten, liegt nahe, daß es sich hier um die β -Protonen des Thiadiborolen-Rings handeln muß. In dieser Arbeit wurde kein ^{11}B -ENDOR-Signal gesehen.

b. Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt-Radikalanion. Die Reduktion erfolgt schon, wenn der braunrote, diamagnetische 18-Elektronen Kobalt-Komplex mit einem Kaliumspiegel in THF, MeTHF oder DME in Berührung kommt. Die Farbe des Komplexes wechselt sofort nach grün. Das entstandene paramagnetische 19-Elektronen-Radikalanion ist sehr stabil. Messungen derselben Probe nach einigen Tagen ergaben das gleiche Spektrum. Da Kobalt einen Kernspin von $I = 7/2$ besitzt, sollten Hyperfeinwechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit dem Metallkern zu sehen sein.

Im ESR-Experiment erhält man ein isotropes ESR-Signal mit 8 Linien und einer Kopplungskonstanten von $\bar{a} (^{59}\text{Co}) = 41.2 \pm 0.1$ G und einem Faktor $\langle g \rangle = 2.057 \pm 0.005$ (Abb. 20).

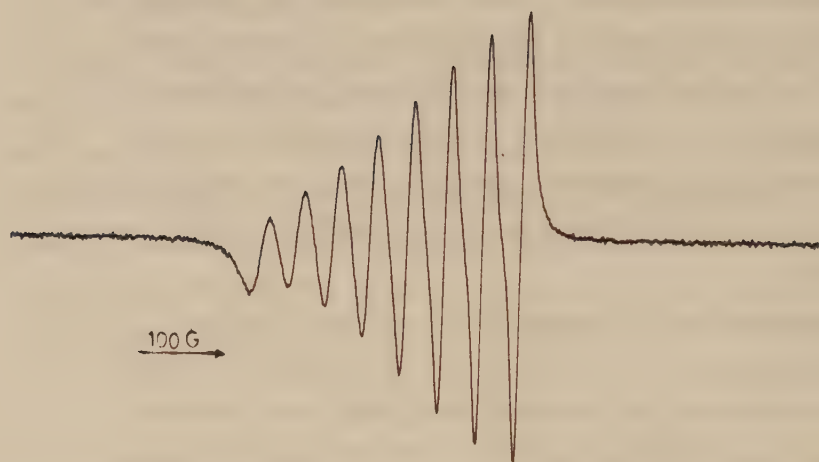


Abb. 20: Isotropes ESR-Spektrum von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt-Anion ($T = 25^{\circ}\text{C}$, MeTHF)

Das starke Anwachsen der einzelnen Signale zum hohen Feld ist auf eine entsprechende Verringerung der Linienbreite zurückzuführen. Hyperfeinkopplungen zu den Kernen der Liganden sind auch hier nicht zu sehen. Der sehr ähnliche g -Faktor des Kobalt-Komplexes im Vergleich zur Nickel-Spezies deutet auf eine verwandte elektronische Struktur hin. Das wird durch die Tieftemperatur-ESR-Messungen der beiden paramagnetischen Komplexe im glasartig erstarrten Medium (MeTHF) verdeutlicht (Abb. 21, X-Band), besonders wenn man die Ergebnisse der Q-Band-Aufnahmen miteinander vergleicht (Abb. 22).

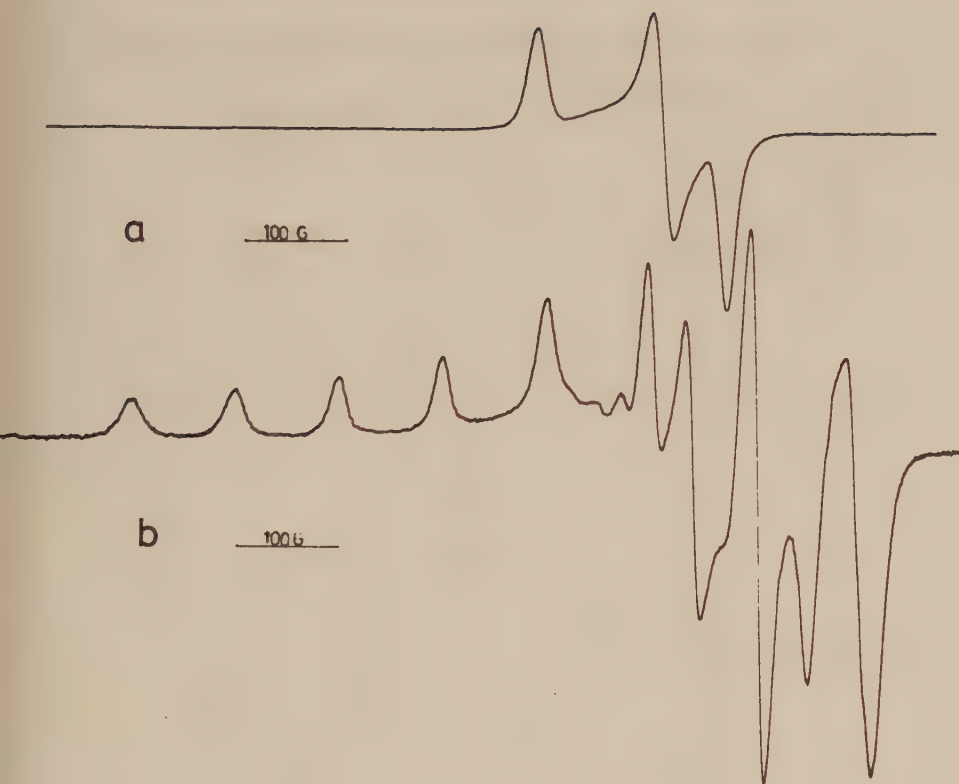


Abb. 21: ESR-Spektrum a. Ni-Komplex b. Co-Anion im glasartig
erstarren Medium (MeTHF, X-Band)

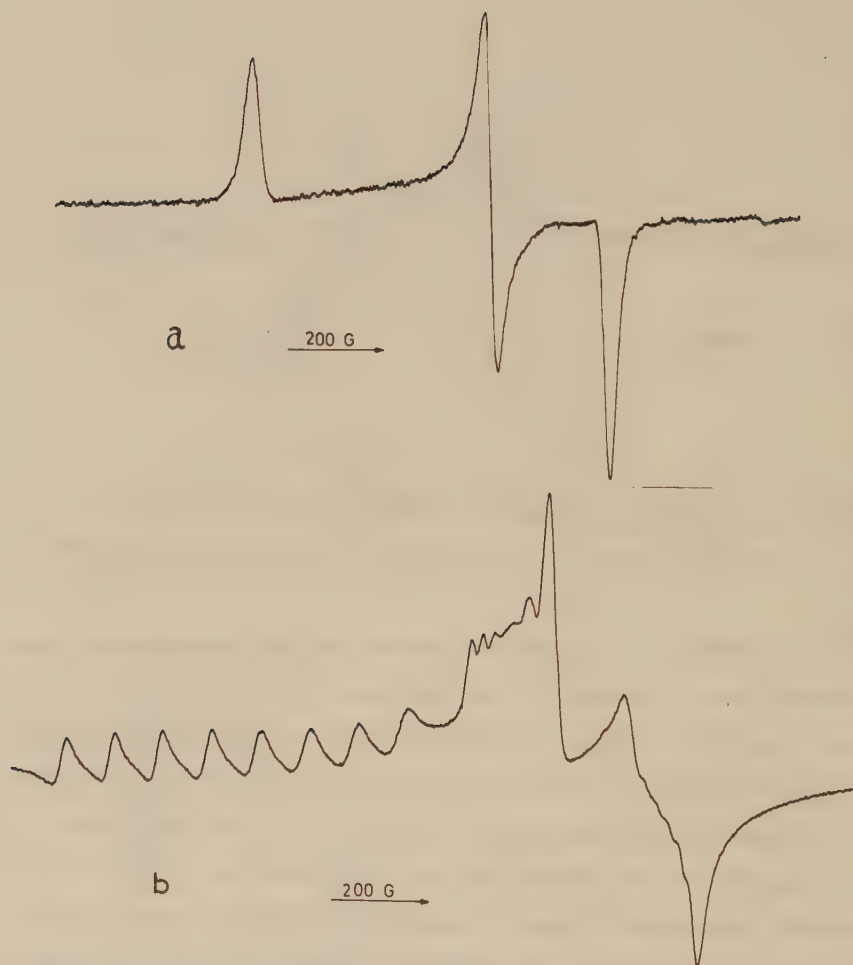
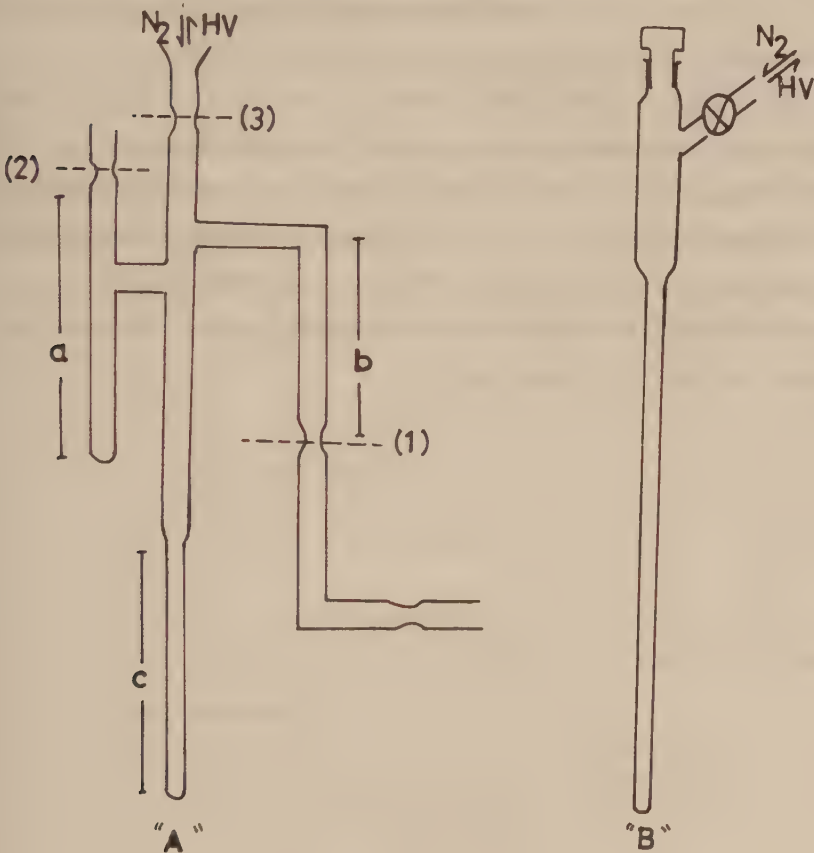


Abb. 22: ESR-Spektrum a. Nickel-Komplex b. Kobalt-Anion im
glasartig erstarrten Medium (MeTHF, Q-Band)

Die Werte für die drei anisotropen g -Faktoren des anionischen Kobalt-Komplexes betragen $g_1 = 2.1368$, $g_2 = 2.0377$, und $g_3 = 1.9849$. Sowohl die große Kobalt-Kopplung (41.2 ± 0.1 G) als auch die starke Anisotropie der g -Faktoren der isoelektronischen Kobalt-

und Nickel-Komplexe lassen den Schluß zu, daß dem höchste einfach besetzten MO hauptsächlich Metallcharakter zukommt.

Vorbereitung der Proben für die ESR-Untersuchungen



Um eine ESR-Probe für Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel- und kobalt-Komplexe vorzubereiten, sind spezielle ESR-Röhrchen, wie oben im Bild gezeichnet, benutzt worden. Für den

Kobalt-Komplex ist Röhrchen "A" geeignet. Dieses Röhrchen wird zunächst evakuiert und mit Stickstoff gespült. Das wird mehrmals wiederholt. Ein Kaliumspiegel wird in dem Teil "b" produziert und dann wird bei (1) abgeschmolzen. Die Probe wird in dem Teil "a" eingefüllt und dann bei (2) abgeschmolzen. Durch Abkühlen von dem Teil "b" mit flüssigem Stickstoff wird direkt das Lösungsmittel zum Kaliumspiegel gebracht, danach wird es mehrmals entgast. Anschließend schmilzt man bei (3) ab. Vor der Messung wird das Lösungsmittel auf die Probe kondensiert und die gelöste Probe mit dem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht. Danach wird die reduzierte Probe in "C" vermessen. Im Falle des Nickel-Komplexes wird ein Röhrchen wie "B" benutzt. Nach Evakuieren und Stickstoffspülen wird die gelöste Probe in das Röhrchen eingebracht, entgast und abgeschmolzen.

2.3.4 Chemische Eigenschaften des $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ -Sandwichs

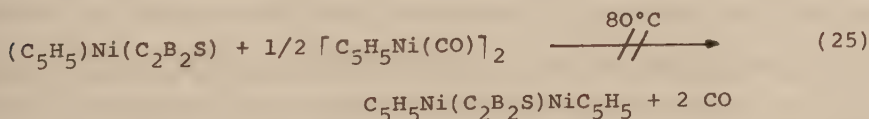
Wenn der Ni-Komplex auf 150-170°C für längere Zeit erhitzt wird, erhält man Nickelocen und den schon bekannten Bis(dimethylthiadiborolen)nickel-Komplex ³⁰⁾, der durch Umsetzung von Dimethylthiadiborolen und $Ni(CO)_4$ hergestellt wurde.



Für den Mechanismus dieser Reaktion ist anzunehmen, daß bei höherer Temperatur $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ in C_2B_2S und $(C_5H_5)Ni$ zerfällt. Das freigesetzte $(C_5H_5)Ni$ reagiert weiter mit einem $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ -Molekül und bildet $(C_5H_5)_2Ni$ und $(C_2B_2S)Ni$. Aus (C_2B_2S) - und $Ni(C_2B_2S)$ -Fragmenten entsteht dann $(C_2B_2S)_2Ni$.



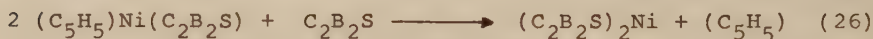
Versuche zur Herstellung eines Tripeldeckersandwichs durch die Reaktion von $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ mit $[C_5H_5Ni(CO)]$ bei 80°C haben keinen Erfolg gebracht.



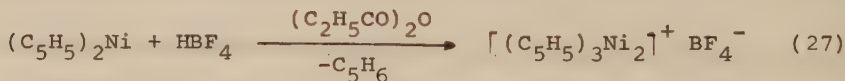
Bei dieser Umsetzung ist $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ unverändert geblieben. Wenn die beiden Komponenten auf 170°C erhitzt werden, dann tritt Zerfall nach Gl. (21) ein. Im Massenspektrum des Sublimats

(110-150°C/0.1) wurde neben $(C_2B_2S)_2Ni$ auch M^+ Peak (6%) für den erwarteten Tripeldeckersandwich $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)Ni(C_5H_5)$ gefunden [s. Versuch (18)].

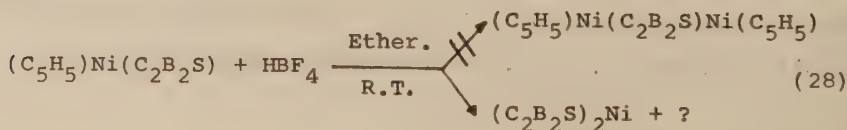
Die Umsetzung von $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ mit Iod führt zu einer oxidativen Substitution des Thiadiborolen-Rings. Das frei gesetzte C_2B_2S reagiert schneller als I_2 mit $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ und bildet wieder den stabilen $(C_2B_2S)_2Ni$ -Komplex. Weiterhin erhält man einen dunklen, unlöslichen Niederschlag, dessen Massenspektrum das Vorliegen von $[C_5H_5NiI]^+$ anzeigt. Daß ein C_2B_2S den C_5H_5 -Liganden in $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ ersetzt, wird durch die Umsetzung von $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ mit Dimethylthiadiborolen bewiesen, die zu $(C_2B_2S)_2Ni$ führt.



Werner und Salzer⁸⁻⁹⁾ ist es gelungen, durch die Reaktion von Nickelocen mit HBf_4 in Propionsäureanhydrid den ersten 34-Elektronen-Tripeldeckersandwich darzustellen.

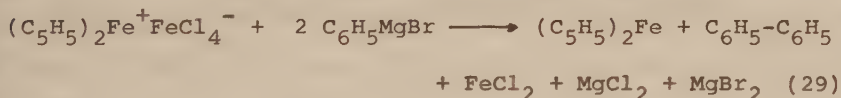


Analog sollte versucht werden durch Umsetzung des 19-Elektronen-Systems Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel mit etherischer HBf_4 einen Zweikern-Komplex aufzubauen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Neben undefinierten borhaltigen Substanzen konnte $(C_2B_2S)_2Ni$ isoliert werden.



Umsetzung von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel mit Ferriceniumtetrachloroferrat $[(C_5H_5)_2Fe^+ FeCl_4^-]$ ⁷⁶⁾

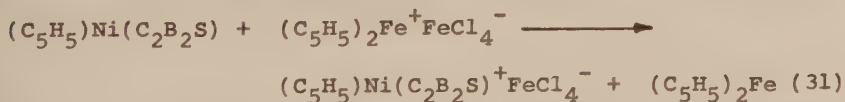
Durch Oxidation von Ferrocen entsteht das Ferricenium Kation, das mit Reduktionsmitteln wieder zu Ferrocen reduziert werden kann ⁷⁷⁻⁸⁰⁾. Eine elektrophile Substitution am C_5H_5 -Ring des Ferricenium-Ions ist bisher nicht gelungen ⁸⁰⁾. Die Reaktion des Salzes mit C_6H_5MgBr läuft unter Reduktion zu Ferrocen ab.



Eine nucleophile Substitution an $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ erfolgt mit flüssigem HCN ⁸⁰⁾.



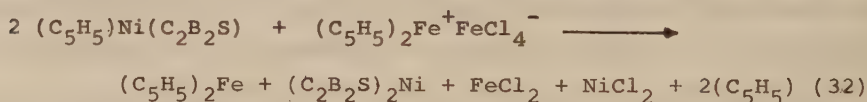
Es soll hier untersucht werden, ob Ferriceniumtetrachloroferrat das Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel zu dem diamagnetischen Kation $[(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)]^+$ oxidiert.



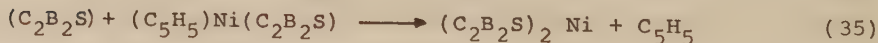
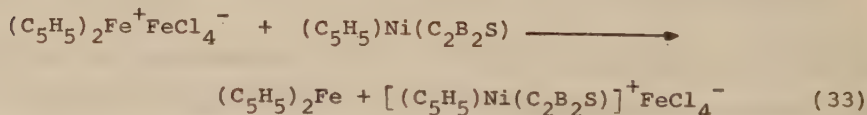
Bei Zugabe einer THF-Lösung Ferriceniumtetrachloroferrat zu dem $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ -Komplex tritt sofort eine Reaktion ein. Das ist zu erkennen an dem gebildeten gelben Niederschlag und der Farbänderung des Reaktionsgemisches von dunkelgrün nach braungelb. Nach Abtrennen des Niederschlags wurde er als ein Gemisch von $FeCl_2$ und wenig $NiCl_2$ identifiziert. Nach Entfernen des Lösungs-

mittels lassen sich aus dem verbliebenen rotbraunen Rückstand durch Erwärmung im Vakuum rotorange Kristalle absublimieren, die als Ferrocen identifiziert werden.

Bei höherer Temperatur sublimieren orange Kristalle, bei denen es sich aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums (ein Multiplett, zwei Triplets und zwei Singulets) um den $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2\text{Ni}$ -Komplex handelt.

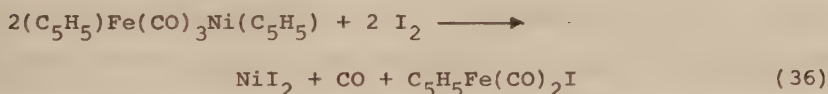


Die Bildung von Ferrocen, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2$, FeCl_2 und NiCl_2 beweist, daß das gewünschte diamagnetische Kation $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})]^+$ nicht stabil ist. Mit aller Wahrscheinlichkeit entsteht $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2\text{Ni}$ durch Verdrängung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Fragments von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})$ durch freigesetztes Thiadiborolen.

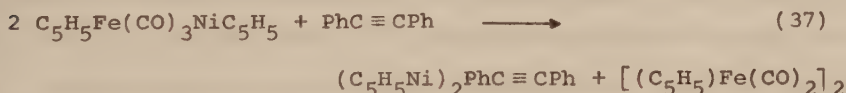


Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Tricarbonyl-cyclopentadienyleisen-cyclopentadienylnickel

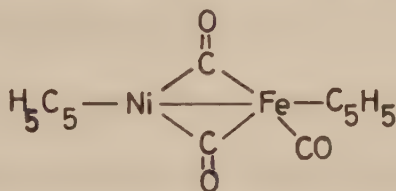
$(C_5H_5)Fe(CO)_3Ni(C_5H_5)$ ist ein diamagnetischer, dunkelbrauner Komplex ⁸¹⁾, der durch Iod leicht oxidiert wird.



Die Reaktion mit Diphenylacetylen führt zur Spaltung der Metall-Metall-Bindung ^{82,83)}.



Die IR-Banden bei 1975 und 1806 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1836 cm^{-1} zeigen, daß dieser Komplex zwei verbrückende CO-Gruppen sowie eine terminale CO-Gruppe ⁸¹⁾ besitzt.

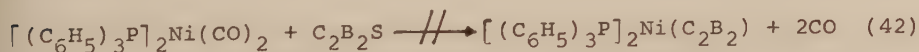


Es sollte untersucht werden, ob die Umsetzung von $(C_5H_5)Fe(CO)_3Ni(C_5H_5)$ mit Dimethylthiadiborolen zu einem gemischten Ni-Fe Tripeldeckersandwich-Komplex führt, wobei der Thiadiborolenring die Ni-Fe Bindung spaltet und sich zwischen die C_5H_5Ni - und C_5H_5Fe -Fragmente einschiebt.

2.4 Versuche zur Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-nickel

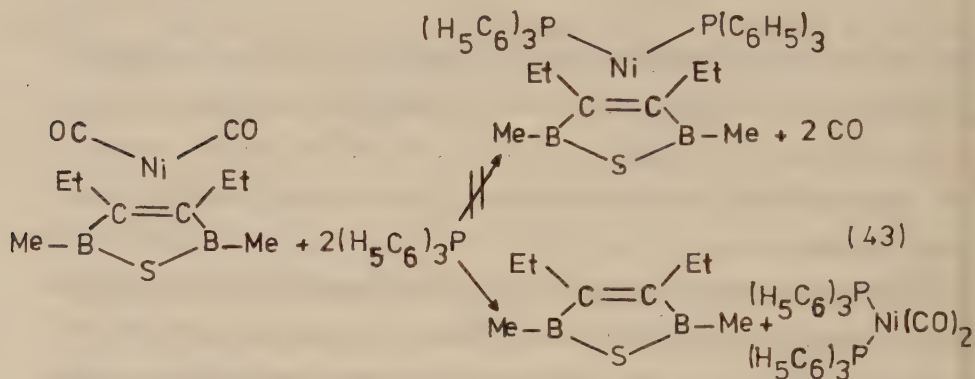
Das Bis(triphenylphosphan)platin-Fragment reagiert mit Dimethylthiadiborolen zu dem Komplex Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin (s. Kap.2.5.1, S.63). Es sollte geklärt werden, ob auch die Möglichkeit besteht, mit Nickel einen analogen Komplex herzustellen.

Gibt man eine Benzol-Lösung von Dimethylthiadiborolen zu Bis(triphenylphosphan)dicarbonylnickel¹⁰¹⁾, dann tritt keine Gasentwicklung auf. Man erhitzt das Gemisch für drei Stunden am Rückfluss, entfernt danach das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand mit n-Hexan auf. Es bleibt ein hellgelber Niederschlag, und das Lösungsmittel nimmt einen gelben Farbton an. Durch Sublimation sind aus dem Lösungsmittel orange Kristalle isoliert worden. Die analytische Zusammenstellung sowie die spektroskopischen Daten der schwerlöslichen Verbindung und der orangen Kristalle zeigen, daß diese Reaktion nicht wie gewünscht verlaufen ist:



Bei dieser Umsetzung ist eine geringe Menge Bis(dimethylthiadiborolen)nickel isoliert worden. Dieselbe Umsetzung wurde in THF für vier Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Es trat jedoch keine Reaktion ein. Beide Komponenten blieben unreaktiert zurück. Da weder die thermische, noch die photochemische Umsetzung zum Erfolg führte, wurde ein anderer Reaktionsweg untersucht. Dazu wurde $(C_2B_2S)Ni(CO)_2$ zu Triphenylphosphan-Lösung in Benzol gegeben. Es wurde eine heftige Reaktion, aber keine CO-Entwicklung beobachtet.

Aus dieser Umsetzung werden Bis(triphenylphosphan)dicarbonylnickel und der freie Dimethylthiadiborolen-Ligand isoliert.



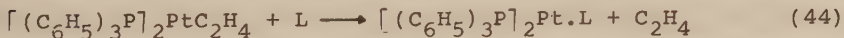
Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß es mit den benutzten Methoden nicht gelang, den Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-nickel-Komplex darzustellen.

2.5 Platin-Komplexe und Bis(triphenylphosphan)ethylen-Platin als Bindungspartner der Thiadiborolene

Platin-Komplexe sind schon lange bekannt. Rosenberg ⁸⁴⁾ zeigte, daß quadratisch-planare Platin-Komplexe Antitumor-Eigenschaften besitzen. 1977 wurde über weitere Verbindungen dieser Art wie $[\text{H}_2\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHCH}_3)_8]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-}$ berichtet ⁸⁵⁾.

Platin bevorzugt in seinen niedrigen Oxidationsstufen Bindungen zu Lewis-Basen höherer Perioden (Verbindungen des Phosphors und Arsens) ⁸⁶⁾. Verantwortlich für die große Affinität zu solchen Basen sind nach der gegenwärtigen Auffassung unbesetzte d-Zustände, die als Akzeptoren von Metall-d-Elektronenpaaren für einen ausreichenden Ladungsausgleich sorgen. Schwefel mit niedrig-liegenden d-Orbitalen ist ebenfalls ein guter Bindungspartner für Platin ⁸⁷⁻⁸⁹⁾. Tetrakis(triphenylphosphan)platin reagiert mit Lewis-basischen Verbindungen unter Substitution von Triphenylphosphan Liganden ⁹⁰⁾. Dabei treten meist Schwierigkeiten auf ⁹⁰⁻⁹²⁾, weil ein Gemisch von Substanzen entsteht, das man nicht trennen kann.

Wegen dieser Problematik wurde Bis(triphenylphosphan)ethylen-Platin ⁹³⁾ für die Untersuchungen ausgewählt.

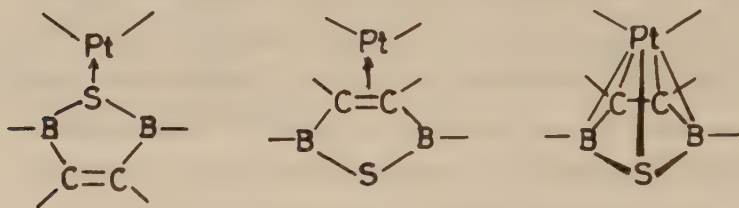


Bei geeigneter Reaktionsführung lassen sich die Produkte, wenn sie nicht von allein ausfallen, durch Einengen der Reaktionslösung oder durch Fällern mit Pentan analysenrein gewinnen. Die Farbe der hergestellten Komplexe ist cremefarben bis dunkelorange.

2.5.1 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-thiadiborolen-Platin-Komplexen

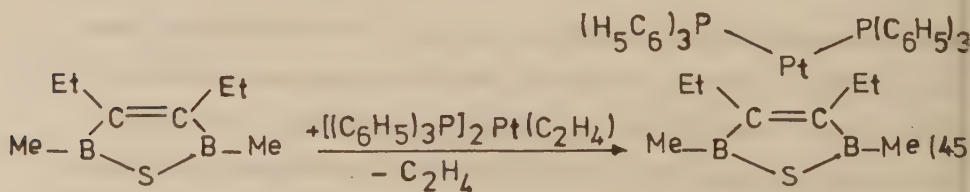
a) Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-Platin

Der Thiadiborolen-Ligand fungiert in Ein- und Zweikernkomplexen als 4-Elektronen-Donor. Es sollte durch Umsetzung von Dimethyl-, Diiod- und Dibromo-thiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)-platin(ethylen) geklärt werden, ob Thiadiborolen-Derivate in der Lage sind als mono-, di- oder pentahapto Ligand zu wirken.



Die Synthese des Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-Platin-Komplexes gelingt in 60 % Ausbeute durch Umrühren von Dimethylthiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)ethylenplatin bei Raumtemperatur in Benzol.

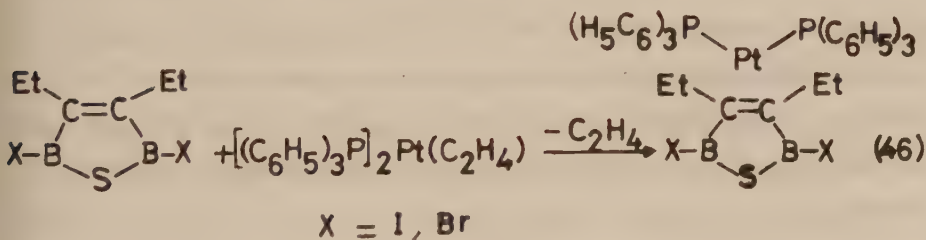
Die cremefarbene Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 208-210°C. Der Komplex ist schwer löslich in Benzol und Chloroform.



Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin ist eine luftstabile Substanz, sie kann längere Zeit gelagert werden.

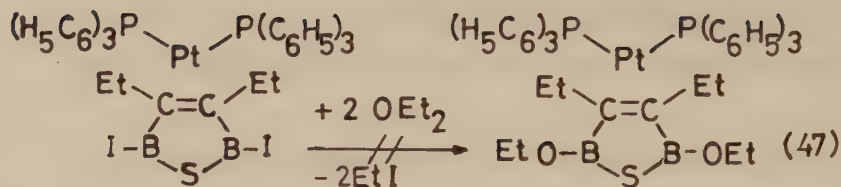
b,c) Bis(triphenylphosphan)-platin-Komplexe des Diiod- und Dibrom-thiadiborolen-Derivates

Wenn eine Bis(triphenylphosphan)ethylen-platin-Lösung in Benzol zu Diiod- bzw. Dibromthiadiborolen gegeben wird, fällt sofort ein Niederschlag von Bis(triphenylphosphan)diiod-thiadiborolen-platin bzw. Dibromthiadiborolen-platin. Der



Diiod-Komplex ist dunkelorange, unlöslich und schmilzt bei 316°C unter Zersetzung, der Dibrom-Komplex ist hellgelb, unlöslich und schmilzt bei 304-306°C unter Zersetzung. Wegen der Unlöslichkeit und des hohen Schmelzpunktes kann man annehmen, daß diese beiden Komplexe polymer vorliegen.

Der Versuch, das Iod mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu substituieren, ist nicht gelungen. Vermutlich liegen in dem polymeren Produkt die Boratome nicht mehr sp^2 -sondern sp^3 -hybridisiert vor. Das konnte durch Wanderung der Triphenylphosphan-Gruppe vom Platin zum Bor bewirkt werden. Im Gegensatz hierzu erfolgt eine Etherspaltung durch den entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex sowie den freien Liganden ⁹⁴⁾.



Beide Komplexe sind sehr stabil an Luft und bleiben unverändert für längere Zeit.

2.5.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Protonenresonanzspektren des Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin-Komplexes weisen neben der erwarteten Aenderung der chemischen Verschiebung (s. Tab. 3) einen weiteren charakteristischen Unterschied zu den Spektren des freien Liganden auf.

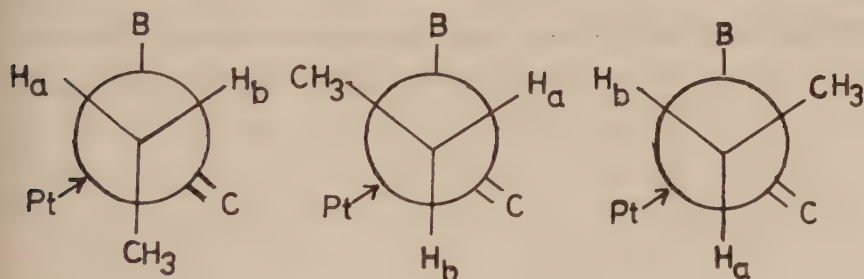
Tabelle 3: NMR-Verschiebungswerte des Dimethylthiadiborolen-Liganden und des Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platins

Verbindung ^{a)}	B-CH ₃	C-CH ₃	C-CH ₂	C ₆ H ₅	11 _B ^{b)}	31 _P ^{b)}
Et ₂ C ₂ B ₂ Me ₂ S	0.99(s)	0.87(T)	2.30(Q)	-	66	-
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Pt-Et ₂ C ₂ B ₂ Me ₂ S	0.02(M)	0.86(T)	1.70(M)	7.16(M)	33	18.7

a) in CDCl₃ gegen TMS ext.

b) in CDCl₃ gegen Et₂O.BF₃ ext.

Anstelle des Quartetts der Methylen-Protonen in dem 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen erscheint eine Multi-plett-Struktur.



Aus der obigen Zeichnung geht hervor, daß die Methylen-Protonen sich in einer magnetischen nichtäquivalenten Umgebung befinden. Durch Symmetrieoperationen können sie nicht miteinander zur Deckung gebracht werden. Aus der Kopplung zwischen H_a und H_b erwartet man ein Spin-System vom AB-Typ. Da beide Protonen auch mit den magnetisch äquivalenten Methyl-Protonen koppeln, führt dies zu einem ABX_3 -Multiplett.

Die Methyl-Protonen der Ethyl-Gruppen sind magnetisch äquivalent und liefern wie erwartet ein gut aufgelöstes Triplet (Abb.17). Das komplexe B-CH₃ Signal (Abb.17) ist im Dimethyl-Komplex 0.97 ppm zu höherem Feld verschoben. Es treten hier verschiedene Kopplungen mit den B-CH₃-Protonen auf.

Das Platinisotop ^{195}Pt ($I = 1/2$, 37.7 Häufigkeit) koppelt mit den B-CH₃-Protonen. So eine Kopplung ist in mehreren Platin-Verbindungen beobachtet worden ⁹⁵⁻⁹⁷⁾.

Weiterhin koppelt der Phosphor ($I = 1/2$) ⁹⁷⁾ mit den B-CH₃-

Protonen, wobei trans- und cis-Phosphor-Kopplungen möglich sind. Das erklärt das komplexe Signal der B-CH₃-Gruppe. ³¹P-Entkopplung ergibt nur ein einziges Signal (Abb.18).

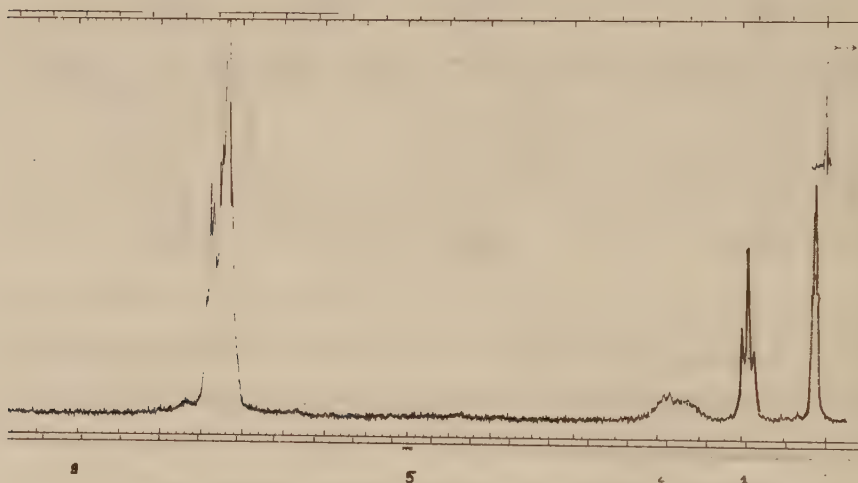


Abb. 17: ¹H-NMR-Spektrum vom Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-Platin-Komplex (in CDCl₃)

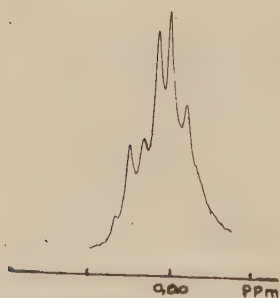
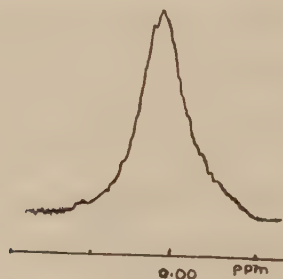


Abb. 18: ¹H-NMR-Signal der -B-CH₃-Gruppe



³¹P Entkoppeltes Signal der -B-CH₃-Gruppe

^{11}B -NMR-Verschiebungen von Platin-Komplexen wurden schon beobachtet.

Beim Uebergang von Dimethylthiadiborolen zu Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin wird ein Hochfeld-verschobenes, extrem breites Signal bei $\delta = 33$ ppm gefunden (Abb.19). Das deutet auf eine Metall-Bor-Wechselwirkung hin.

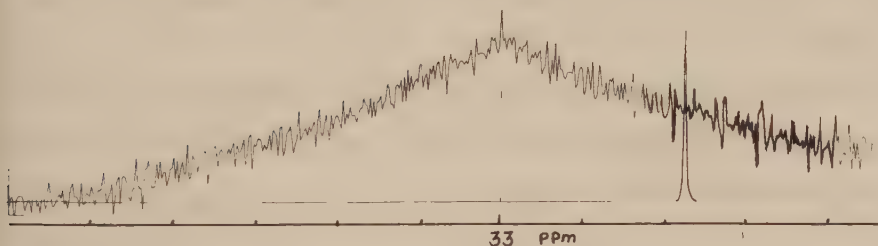


Abb.19: ^{11}B -NMR-Spektrum des Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin (in CDCl_3)

Im IR-Spektrum (Abb.20) ist eine $\text{C}=\text{C}$ (Ar) Valenzschwingung bei $1580\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu sehen, danach scheint bei 1480 cm^{-1} eine scharfe $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ -Bande. Da es zwischen diesen beiden Banden keine Absorption gibt, ist anzunehmen, daß die $\nu\text{C}=\text{C}$ Valenzschwingung des Thiadiborolenrings sich unter der Bande bei 1480 cm^{-1} befindet. Das bedeutet, daß die Lage von $\nu\text{C}=\text{C}$ durch die Komplexbildung beeinflußt und zu kleineren Wellenzahlen erniedrigt wird.

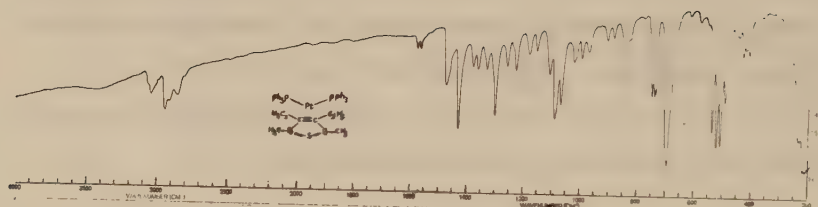


Abb. 20: IR-Spektrum von Bis(triphenylphosphan)thiadiborolen-platin (in KBr)

Die vorgenannten Ergebnisse zeigen, daß wie fast alle Δ^3 -1.2.5-Thiadiborolen-Komplexe Bis(triphenylphosphan)thiadiborolen-platin eine pentahapto-Struktur hat.

Der Komplex zeigt im Massenspektrum bei 70 eV als größte Masse $m/e = 262$ (100 %) $[(C_6H_5)_3P]^+$, weiterhin treten die Fragmente $(EtC)_2(BMe)_2S^+$ (15 %), $(EtC)_2BCH_3^+$ (81 %) und $(EtC)_2B$ (28 %) auf. Im FDMS-Spektrum erscheint M^+ (100 %).

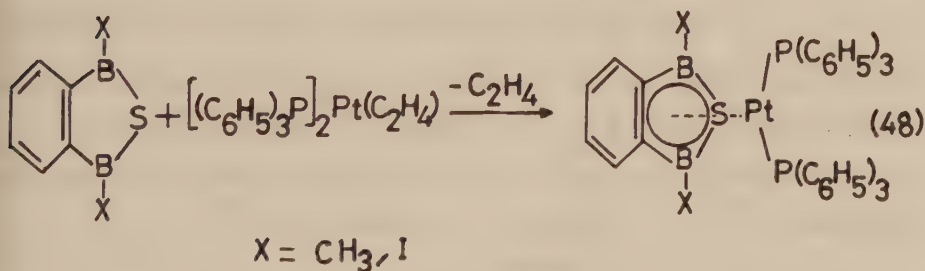
2.5.3 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)dimethylbenzo-thiadiborolen-platin und Bis(triphenylphosphan)diiodbenzo-thiadiborolen-platin-Komplexen

Es ist gelungen, mit Benzo-thiadiborolen den Komplex Dimethylbenzo-thiadiborolen-tricarbonyl Eisen darzustellen ²³⁾. Die Versuche, mit diesem Ligand andere Komplexe zu synthetisieren, sind

bisher erfolglos geblieben. Deshalb sollte untersucht werden, ob es möglich ist, neue Komplexe mit Benzo-thiadiborolen und einem schweren Uebergangsmetall zu bilden.

Die Methyl- bzw. Diiod-benzothiadiborolen-Verbindung reagiert bereitwillig in Benzol bei Raumtemperatur mit Bis(triphenylphosphan(ethylen)-platin unter Entwicklung von C_2H_4 und Ausscheidung von hellgelben Bis(triphenylphosphan)dimethylbenzothiadiborolen-platin- bzw. dunkelorange Diiod-Derivates.

Beide Komplexe sind in guter Ausbeute zu erhalten. Die Dimethyl-Verbindung schmilzt bei $175^\circ C$ und ist gut löslich in $CHCl_3$, aber nach etwa 0,5 h treten schon Zersetzungen auf. Die Diiod-Verbindung ist wiederum unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und schmilzt bei $349-351^\circ C$. Beide Komplexe sind luftstabil.



Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Verschiebungen. Es tritt wie bei der Bis(triphenylphosphan)dimethylthiadiborolen-platin-Verbindung (s. S. 66) anstelle des B- CH_3 Singulett im freien Ligand wieder ein komplexes Signal auf, hervorgerufen durch Pt- und P-Kopplungen (95-97).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Dimethyl-benzothiadiborolen-platin-

Komplexes zeigt ein Hochfeld-verschobenes Signal bei 32.7 ppm, während das Signal für den analogen Eisentricarbonyl-Komplex bei 26.4 ppm erscheint. Da in beiden Komplexen etwa die gleiche elektronische Abschirmung der Boratome erfolgt, kann der Schluß gezogen werden, daß in den Benzothiadiborolen-platin-Komplexen ebenfalls eine pentahapto-Anordnung vorliegt.

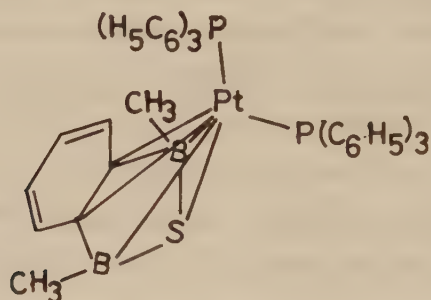


Tabelle 4: NMR-Daten von Dimethyl-benzothiadiborolen und Bis-(triphenylphosphan)dimethyl-benzothiadiborolen-platin

Verbindungen	δ 'H _{Ar}	B-CH ₃	δ ¹¹ B	δ ³¹ P
a) C ₆ H ₄ B ₂ Me ₂ S	7.63(M, 2) 7.46(M, 2)	1.31(S, 6)	77.2 c)	-
b) [(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Pt-C ₆ H ₄ B ₂ Me ₂ S	7.23(M, 4)	0.84(M, 6)	32.7 d)	15 d)

a) in CS₂ gegen TMS ext. b) in CDCl₃ gegen TMS ext.

c) in CS₂ und C₆D₆ gegen BF₃·OEt₂ ext.

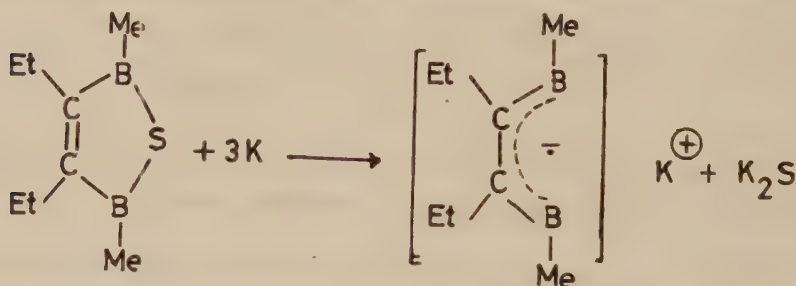
d) in CDCl₃ gegen BF₃·OEt₂ ext.

Der Komplex zeigt im Massenspektrum bei 70 eV als größte Masse m/e 294 ($(C_6H_5)_3P-S^+$, (5 %)), 262 ($(C_6H_5)_3P^+$, (34 %)), 185 ($(C_6H_5)_2P^+$, (7 %)), 160 ($C_6H_4B_2Me_2S^+$, (9 %)), als weitere Fragmentierung wird die übliche Ligand Fragmentierung gefunden. Wegen der Unlöslichkeit des Bis(triphenylphosphan)-diiod-benzothiadiborolen-platin war es nicht möglich, weitere Untersuchungen auszuführen.

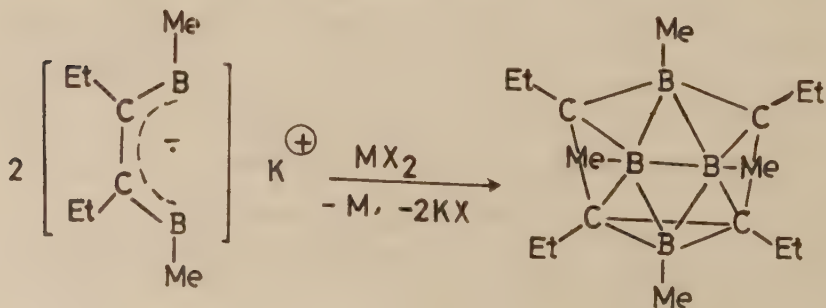
3. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität des Δ^3 -1.2.5-Thiadiborolen-Rings im Hinblick auf die Bildung von Anionen und Komplexen untersucht. Zunächst sollte geklärt werden, ob die Reduktion des Thiadiborolens mit Kalium vom Bor-ständigen Substituent abhängig ist.

Die Reaktion von Dimethylthiadiborolen mit Kalium führt unter Schwefel-Eliminierung zur Bildung des 2.3-Diethyl-1.4-dimethyl-1.4-diborabutadien-Radikalanions, das jedoch nicht isoliert, sondern nur ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

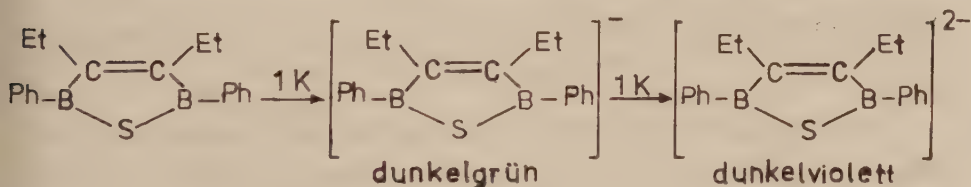


Durch Umsetzung dieses Kalium-Salzes mit FeCl₂ bzw. NiCl₂ sollte das 1.4-Diborabutadien-System als Komplex abgefangen werden. Dabei tritt jedoch Metallabscheidung und Bildung eines nido-Carbaborans mit dem C₄B₄-Gerüst auf.



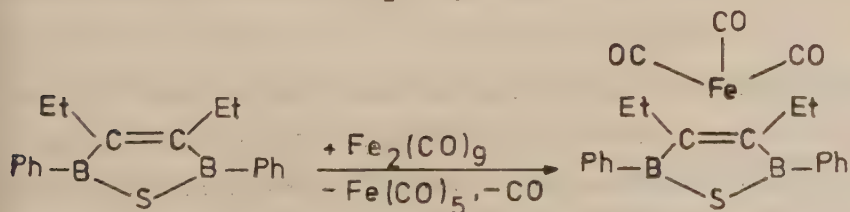
Dieses Carbaboran wird auch bei der Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Kalium im Verhältnis 1:2 erhalten. Der Strukturvorschlag eines nido-Carbaborans gründet sich auf die $2n + 4$ - Elektronenregel für nido-Verbindungen und auf spektroskopische Daten.

Im Gegensatz zu dem Dimethylthiadiborolen erzeugt die Reaktion von Diphenylthiadiborolen mit Kalium keine Schwefel-Eliminierung, sondern man erhält zunächst das Mono-Kalium-Salz, das mit weiterem Kalium zum Dianion reduziert wird.



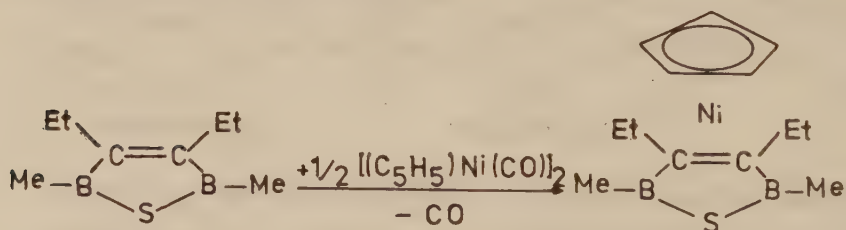
Das Vorliegen eines Radikalanions wird durch das ESR-Spektrum bestätigt. Eine ^1H -NMR-Untersuchung des dunkelvioletten Dianions liefert das Diphenylthiadiborolen-Signalmuster mit der erwarteten Hochfeldverschiebung der Phenyl- und Tieffeldverschiebung der Ethylsignale.

Um einen spektroskopischen Vergleich mit dem violetten Diphenylthiadiborolen-dianion durchführen zu können, wurde der Diphenylthiadiborolen-tricarbonylisen-Komplex durch Umsetzung von Diphenylthiadiborolen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt.

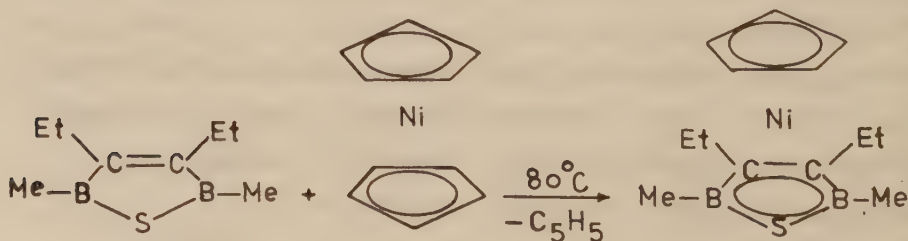


Da die ^{11}B -NMR-Signale von dem Dianion und diesem Tricarbonyl-eisen-Komplex in demselben Bereich liegen, ist die ähnliche elektronische Abschirmung der Boratome in $[\text{C}_2\text{B}_2\text{S}]^{2-} 2 \text{K}^+$ und $(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Fe}(\text{CO})_3$ bewiesen.

Zu Beginn dieser Arbeit waren keine paramagnetischen Λ^3 -1.2.5-Thiadiborolen-Komplexe bekannt. Durch die Umsetzung von dimerem Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl mit Dimethylthiadiborolen in Benzol bei 80°C entsteht neben Nickelocen und Kohlenstoffmonoxid der paramagnetische Thiadiborolen-Komplex Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel.

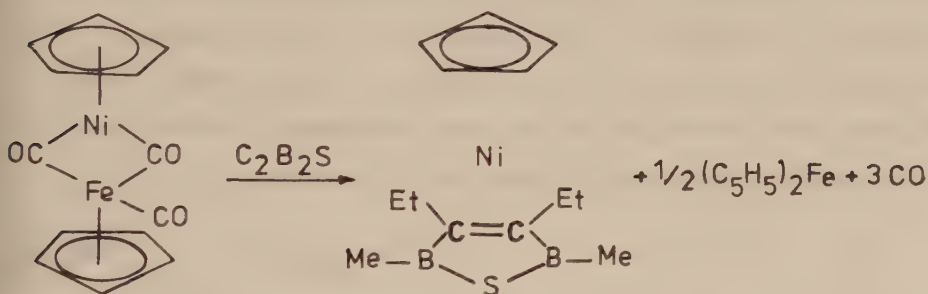


Auch die Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Nickelocen in Benzol liefert den 19-Elektronen-Sandwich.

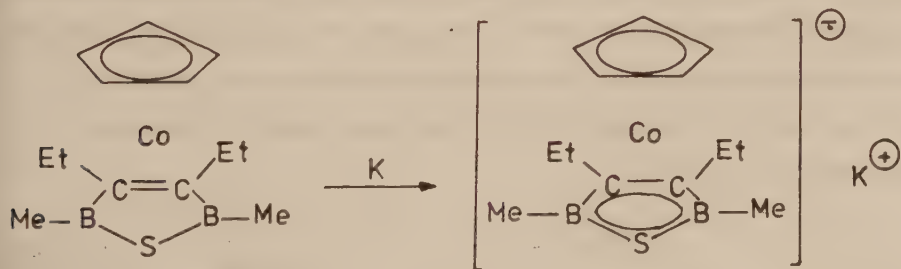


Versuche zur Darstellung von Zweikern-Komplexen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$ hatten keinen Erfolg, da offensichtlich dieser 34-Valenzelektronen-Tripeldeckersandwich gegenüber der Bildung des 19-Valenzelektronen-Systems instabil ist. Deshalb wurde versucht,

einen 32-Valenzelektronen-Tripeldeckersandwich mit dem Thiadiborolen-Liganden in Brückenstellung zu synthetisieren. Die Einschlebung des C_2B_2S -Rings zwischen die $(C_5H_5)Ni$ - und $(C_5H_5)Fe$ -Gruppen gelang nicht; es bildete sich Ferrocen und wiederum der paramagnetische Sandwich.



Um die Akzeptoreigenschaften von Thiadiborolen-Komplexen im Hinblick auf die ESR-Untersuchungen des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel zu testen, wurde die Reduktion von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt mit Kalium zum Radikal-anion durchgeführt und die Lösung ESR-spektroskopisch untersucht.

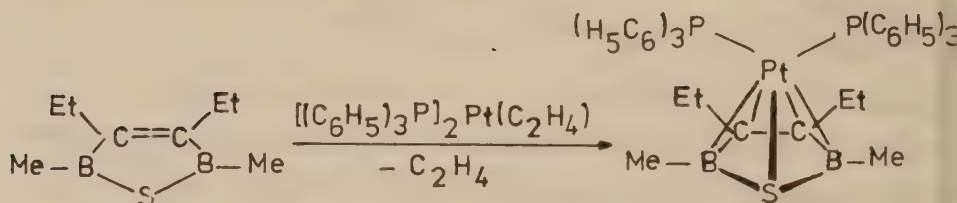


Die erhaltenen ESR-Ergebnisse des Nickel-Komplexes und des analogen Kobalt-Radikal-anions zeigen, daß ähnliche Bindungsverhältnisse in beiden Komplexen vorliegen.

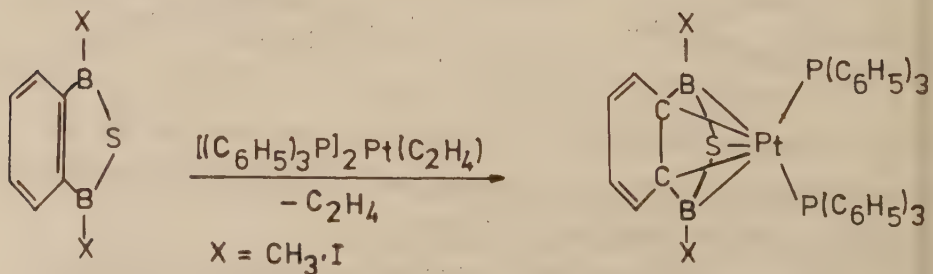
Die starke Anisotropie der g-Faktoren der isoelektronischen Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-kobalt- und Nickel-

Komplexe lassen den Schluß zu, daß dem höchsten einfach besetzten MO hauptsächlich Metallcharakter zukommt.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Darstellung von Platin-Thiadiborolen-Komplexen beschrieben, da bisher nur 3d-Metall-Thiadiborolen-Komplexe bekannt sind. Die Umsetzung von 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)ethylen-platin führt zur Eliminierung von Ethylen und Bildung eines neuartigen Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-platin-Komplexes.



Ebenso gelang die Darstellung der Diiod- und Dibrom-thiadiborolen-platin-Verbindungen. Durch Umsetzung von Dimethyl- bzw. Diiod-benzothiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)-ethylen-platin konnten auch die entsprechenden Benzothiadiborolen-Komplexe synthetisiert werden.



Aufgrund von ^1H - und ^{11}B -NMR-Untersuchungen wird bei der Dimethyl-Verbindung auf das Vorliegen eines pentahapto-Thia-diborolen-Komplexes geschlossen, so daß zwei π -Elektronen des Benzorings an der Komplexbindung beteiligt sind.

4. Experimenteller Teil

Apparaturen und Analysemethoden

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sauerstoff wurde katalytisch entfernt. Die benutzten Lösungsmittel waren vorgereinigt und über Natrium oder Molekularsieben und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die dargestellten Substanzen wurden durch mehrmalige Sublimation, Destillation bzw. längerem Waschen mit n-Pentan oder n-Hexan isoliert, kristalline Substanzen wurden umkristallisiert. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Röhrchen in einem Schmelzpunktapparat Dr. Tottoli bestimmt.

Die C, H, Halogen- und Metall-Analysen wurden im Analytik-Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Die Pt-Bestimmung wurde mit der Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Die Messungen wurden an dem Gerät PE AAS Spektrometer 403 (Linie: 265.9 nm, Brenngas: C_2H_2 , Oxidans: Luft) mit einer Platin-Hohlkathoden-Lampe der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Kernresonanzspektrum

Die Protonenspektren wurden an dem Gerät T 60 durchgeführt. Als externer Standard diente Tetramethylsilan. ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden im Fachbereich Chemie der Universität Marburg am Gerät XL-100 der Firma Varian ausgeführt. Als Standard diente BF_3 -Etherat. Als Lösungsmittel wurden $CDCl_3$, C_6D_6 , CS_2 und THF benutzt. Die aus den Kernresonanzspektren erhaltenen Werte für die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala in ppm

angegeben.

Massenspektrum

Die Aufnahme der Massenspektren wurde im Fachbereich Chemie der Universität Marburg mit den Geräten CH 4 und CH 7 der Firma MAT - Bremen durchgeführt.

Schwingungsspektren

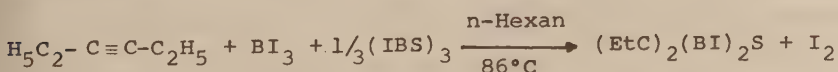
Die Infrarotspektren wurden in KBr- Kuvetten am Gerät Perkin-Elmer 457 aufgenommen.

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen

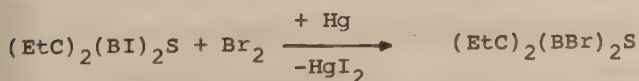
Die Untersuchungen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Marburg an den Geräten E 12 (X-Band) und E 15 (Q-Band) der Firma Varian Ass. ausgeführt. Als externer Standard diente Fremy Salz $[(SO_3)_2NO]^{2-}$ in mit K_2CO_3 gesättigter Lösung. $a_N = 13.09 \pm 0.004$ G $g = 2.0056 \pm 0.00005$ ⁹⁸⁾.

Darstellung von Ausgangsverbindungen:

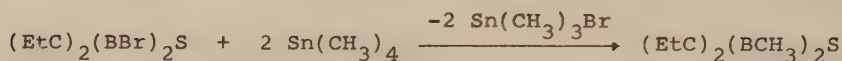
a) 3.4-Diethyl-2.5-diiod-1.2.5-thiadiborolen wurde nach Full ⁶⁰⁾ dargestellt.



b) 3.4-Diethyl-2.5-dibrom-1.2.5-thiadiborolen ⁶⁰⁾



c) 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen ⁶⁰⁾

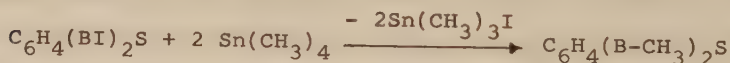


Eine Verbesserung der Ausbeute auf 60 % ist erfolgt, wenn man die Dibromverbindung in n-Hexan von HgI_2 durch Dekantieren abtrennt, dann $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ dazu gibt und über Nacht rühren läßt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden ist, wird $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ im Vakuum abgezogen (≈ 5 Min. bei 0,1 Torr). Dimethylthiadiborolen wird bei $50^\circ\text{C}/0.1$ destilliert.

d) 3.4-Benzo-2.5-diiod-1.2.5-thiadiborolen ¹²⁾

$\text{BI}_3 + \text{S}_8$ werden 3 h bei 120°C umgerührt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ wird dazu gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann für 2 h bei 165°C gerührt.

e) 3.4-Benzo-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen ¹²⁾



f) Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphan)platin ⁹⁹⁾

Zur Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pt}$ wird eine kalte, gesättigte Lösung von 5.6 g K_2PtCl_4 (13.5 mmol) in etwa 35 ml H_2O langsam zu einer gesättigten Lösung von 17.7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (67.5 mmol) in 200 ml Ethanol, die 1.87 g KOH (33.5 mmol) enthält, getropft und bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$ gerührt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pt}$. Nach Zugabe des gesamten K_2PtCl_4 wird die Suspension noch weitere 5 Minuten gerührt und dann mit einer Umkehrfritte G3 abfiltriert. Das gelborange Produkt wird mit warmen Ethanol, mit Wasser und schließlich mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt

15.5g(90 %) $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$, Schmp. 118-120°C.

g) Darstellung von $[(C_6H_5)_3P]_2PtO_2(C_6H_6)^{100)}$

Das $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$ wird in einer möglichst kleinen Menge Benzol gelöst. Das unlösliche, grüne Zersetzungsprodukt wird durch eine Umkehrfritte G4 filtriert. Dann wird rasch Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach 20 Minuten wird das entstandene grau-weiße Produkt in einer Umkehrfritte G3 gesammelt, mit Benzol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Ausbeute erhält man 9.7 g (94 %) $[(C_6H_5)_3P]_2PtO_2(C_6H_6)$, Schmp. 131-133°C.

h) Darstellung von $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)^{93)}$

9.7 g $[(C_6H_5)_3P]_2PtO_2(C_6H_6)$ wird in möglichst wenig Ethanol unter N_2 -Atmosphäre gelöst. Die Lösung wird durch eine Umkehrfritte G4 von feinverteilten elementaren Platin filtriert. Das gelbe, völlig klare Filtrat wird nun mit Ethylen gesättigt, und durch einen Tropftrichter wird innerhalb von 20 Min. eine 0.1 M Lösung von $NaBH_4$ in 90 % Ethanol zugetropft, wobei weiter Ethylen einge-
leitet wird. Für 9.7 g Sauerstoff-Addukt (11.7 mmol) werden 65 ml $NaBH_4$ Lösung (6.5 mmol) benötigt. Es wird ein kristalliner Niederschlag von $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$ erhalten, der mit einer Umkehrfritte G3 abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Pentan gut gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 7.4 g (85 %) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$, Schmp. 119-122°C.

Beschreibung der Versuche

Versuch (1): Umsetzung von 3.4 Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium im Verhältnis 1:1

Ansatz: 0.60 g (3.61 mmol.) Dimethylthiadiborolen in 25 ml THF
0.14 g (3.59 mmol.) Kalium

Durchf.: Metallisches Kalium wird zur Lösung von Dimethylthiadiborolen in THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h unter Umrühren erhitzt. Es fällt ein grauweißer Niederschlag aus, und die Lösung wird leicht gelblich. Mit einer G₄-Umkehrfritte wird der Niederschlag abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert bei 60°C/ 0.01 O,38 g farblose Flüssigkeit.

Ergebnis: Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen neben dem Dimethylthiadiborolen-Signal noch weitere Signale in einer geringen Intensität. Der grauweiße Niederschlag enthält Schwefel und Kalium. Bei der Flüssigkeit handelt es sich um ein Gemisch aus Thiadiborolen und einer S-freien Verbindung.

Versuch (2): Umsetzung von 3.4 Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium im Verhältnis 1:2

Ansatz: 1.25 g (7.53 mmol) Dimethylthiadiborolen
0.59 g (15.06 mmol) Kalium

Durchf.: Dieser Versuch wird ausgeführt wie Versuch (1). Hier tritt aber eine hellbraune Färbung ein. Der gebildete grauweiße Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein hellbrauner, flüssiger Rückstand, aus dem bei 60°C/ 0.01 eine farblose Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 0.35 g farblose Flüssigkeit

1.30 g grauweißes Pulver

Ergebnis: Anhand $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren führt die Reduktion zur Ausscheidung von Schwefel aus dem Ring unter Bildung von K_2S und eines Carbaborans $(\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me})_2$. Dieses Carbaboran ist verunreinigt durch Dimethylthiadiborolen. Es war nicht möglich, das Carbaboran aus dieser Umsetzung rein zu isolieren, da beide Komponenten bei der gleichen Temperatur destillieren.

Versuch (3): Umsetzung von 3.4 Diethyl-2.5 dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Kalium im Verhältnis 1:3

Ansatz: 1.00 g (6.02 mmol) Dimethylthiadiborolen
0.70 g (17.94 mmol) Kalium

Durchf.: Wie Versuch (1) und (2), nur wird die Farbe des Reaktionsgemisches intensiver braun. Der gebildete grauweiße Niederschlag wird abfiltriert, und eine ESR-Untersuchung des Filtrats durchgeführt. Sie liefert ein bei Raumtemperatur aufgelöstes, linienreiches Spektrum mit einem g-Faktor = 2.0026 ± 0.0001 .

Ergebnis: Kalium reagiert mit Dimethyl-thiadiborolen unter K_2S -Bildung und eines paramagnetischen Mono-Kalium-Salzes. Aus den ESR-Daten kann auf das Vorliegen eines Butadien-analogen Systems geschlossen werden.

Versuch (4): Umsetzung von 2.3 Diethyl-1.4-dimethyl-1.4 dibora-butadien Kalium mit FeCl_2

Ansatz: 0.48 g (2.89 mmol) $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2\text{S}$ + 0.34 (8.7 mmol) K
0.19 g (1.49 mmol) FeCl_2

Durchf.: Aus einem Tropftrichter wird eine Suspension von FeCl_2 in THF zu dem in $\text{THF}/[\text{C}_2\text{B}_2]^- \text{K}^+$ Lösung (s. Vers. 3) gegeben. Dabei fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Nach Abziehen des THF wird mit n-Hexan aufgenommen und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird von dem gelbgefärbten Filtrat abgezogen, und der Rückstand destilliert. Man erhält bei $60^\circ\text{C}/0.1$ eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.12 g (31 %) $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_4$: ber. C 71.86 H 11.97

267.2 gef. C 72.96 H 11.07

^1H - 0.02 (s,6), 0.5 (s,6), 1.38 (t,6), 1.40 (t,6),
2.7 (m,8) ppm (CS_2)

^{11}B - 6.3 ppm

MS m/e 268 (M^+ , 100), 253 [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$, 21], 134 ($\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2^+$, 5), 128 ($\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{MeH}_3^+$, 22), 108 ($\text{Et}_2\text{C}_2\text{BMe}^+$, 12)

Ergebnis: Das durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ und Kalium erhaltene $[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}$ -Salz reagiert mit FeCl_2 . Dabei entsteht das Carbaboran $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$, bei dem es sich um ein nido-Carbaboran handelt.

Versuch (5): Umsetzung von 2.3-Diethyl-1.4 dimethyl-1.4 diborabutadien-Kalium mit FeCl_2 unter CO-Atmosphäre

Ansatz: 0.57 g (0.34 mmol) $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2\text{S}$ + 0.40 g (10.25 mmol) K
0.59 g (4.65 mmol) FeCl_2

Durchf.: In die vorgelegte $[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}/\text{THF}$ Lösung wird CO eingeleitet und eine Suspension von FeCl_2 in THF zugefügt. Es fiel sofort ein schwarzes Produkt aus. Nach Beendigung der FeCl_2 -Zugabe wird CO für 20 min weiter eingeleitet. Das Lösungsmittel wird dann entfernt, und der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen. Mit einer Umkehrfritte wird der schwarze Niederschlag (Fe° und KCl) abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Es destilliert bei $60^\circ\text{C}/0.1$ eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 0.20 g (43 %) $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran

^1H - 0.02 (s,6), 0.5 (s,6), 1.38 (t,6), 1.40 (t,6),
2.7 (m,8) ppm (CS_2)

^{11}B - 6.3 ppm

MS. m/e 268 (M^+ , 57), 253 [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$, 15], 134 ($\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2^+$, 4), 103 ($\text{Et}_2\text{C}_2\text{BMe}^+$, 25), 79 [$\text{Et}(\text{CH}_2)\text{C}_2\text{B}^+$, 79] 41 (EtBH^+ , 100)

Ergebnis: Die Umsetzung führt wieder zur Dimerisierung von (C_2B_2) unter Bildung des nido-Carbaborans.

Versuch (6): Umsetzung von $[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}$ mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$

Ansatz: 0.57 g (3.43 mmol) $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2\text{S}$ + 0.4 g (10.30 mmol) K
0.9 g (2.96 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$

Durchf.: (C_5H_5) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ wird in THF gelöst, zu der $\text{THF}/[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}$ -Lösung gegeben. Anschließend wird 1 h am Rückfluß

erhitzt. Der ausgeschiedene graue Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel von dem roten Filtrat abgezogen. Es destilliert bei 60°C/O.1 eine farblose Flüssigkeit, und bei 110°C/O.1 sublimieren rotbraune Kristalle.

Ausb.: 0.2 g (43 %) $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran
0.3 g (28.6 %) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

Ergebnis: Diese Umsetzung ergibt zwei Substanzen, die als $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ identifiziert wurden.

Versuch (7): Umsetzung von $[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}$ mit wasserfreiem NiCl_2

Ansatz: 1.05 g (6.32 mmol) $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{Me}_2\text{S}$ + 0.74 g (18.9 mmol) K
0.82 g (6.32 mmol) NiCl_2

Durchf.: Dieser Versuch wird wie Versuch (4) durchgeführt.
Es destilliert aus dem gelben Rückstand bei 60°C/O.1 eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 0.38 g (45 %) $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran

Ergebnis: NiCl_2 und $[\text{C}_2\text{B}_2]\text{K}$ reagieren unter Bildung von Ni-Metall, KCl und $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_4\text{Me}_4$ Carbaboran ab.

Versuch (8): Darstellung von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5-thia-diborolen ⁵⁰⁾

Ansatz: 1.75 g (4.49 mmol) Diiodthiadiborolen
1.60 g (4.51 mmol) HgPh_2

Durchf.: Diphenylquecksilber und 3.4-Diethyl-2.5-diiod-1.2.5-

thiadiborolen werden in n-Hexan zusammengegeben und 1 h am Rückfluß erhitzt. Rotes HgI_2 scheidet sich aus. Die gelbe klare Lösung wird warm abdekantiert. Durch Kristallisation bei -30°C läßt sich das gelbe Produkt isolieren.

Ausb.: 1.0 g (77 %) Diphenylthiadiborolen

Schmp. 122°C

^1H : 0.73 (6,T), 2.38 (4,Q), 7.2 (M,6), 7.8 (M,4) ppm in $\text{d}^8\text{-THF}$

^{11}B : 43.7 ppm in $\text{d}^8\text{-THF}$

IR: $\text{C}=\text{C}$ 1520 cm^{-1}

Ergebnis: In siedendem n-Hexan erfolgt die Substitution der beiden Iodatome von Diiodthiadiborolen durch Phenylgruppen.

Versuch (9): Umsetzung von Diphenylthiadiborolen mit Kalium

1. Ansatz: 0.5 g (1.72 mmol) Diphenylthiadiborolen

0.07 g (1.79 mmol) Kalium

Durchf.: Zu einer leicht erwärmten THF-Diphenylthiadiborolen-Lösung gibt man metallisches Kalium. Das Reaktionsgemisch wird für 15 min auf Raumtemperatur umgerührt, wo die gelbe Farbe der Lösung nach dunkelgrün wechselt. Es fällt kein Niederschlag (K_2S) aus. Eine ESR Untersuchung gibt ein aufgelöstes linienreiches Spektrum.

Ergebnis: Die Reaktion zwischen Diphenylthiadiborolen und Kalium im Mol-Verhältnis 1:1 ergibt Diphenylthiadiborolen-mono-Kalium-salz.

2. Ansatz: 0.5 g (1.72 mmol) Diphenylthiadiborolen
0.13 g (3.33 mmol) Kalium
- Durchf.: Wie oben; die Farbe wechselt innerhalb 10 min. nach grün, dann langsam nach dunkelviolett. Die Lösung gibt kein ESR-Signal. Ein NMR-Spektrum in d^8 -THF zeigt das 1H -Signalmuster von Diphenylthiadiborolen, das jedoch zu tieferem Feld verschoben ist.
- 1H 1.15 (T,6), 2.78 (Q,4), 6.8 (M,6), 7.7 (M,4) ppm
in d^8 -THF
- ^{11}B 28.8 ppm in d^8 -THF
- Ergebnis: Diphenylthiadiborolen reagiert mit Kalium im Mol-verhältnis 1:2 und führt zu Diphenylthiadiborolendi-kaliumsalz.
- Versuch (10): Darstellung von 3.4-Diethyl-2.5-diphenyl-1.2.5-thia-diborolen-tricarbonyleisen
- Ansatz: 1.0 g (3.45 mmol) Diphenylthiadiborolen
1.25 g (3.43 mmol) $Fe_2(CO)_9$
- Durchf.: Beide Substanzen werden in 50 ml n-Hexan am Rückfluss für 3 h erhitzt. Es tritt eine sofortige CO-Entwick-lung auf. Während der Reaktion fällt ein schwarzer Niederschlag aus, und die Lösung nimmt eine rote Farbe an. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das klare Filtrat eingeeengt. Bei - 30°C bilden sich orange-rote Kristalle.
- Ausb.: 0.77 g (52 %) Schmp. 96°C
- $C_{21}H_{20}B_2SO_3Fe$ ber. 58.68 H 4.65
429.4 gef. 58.85 H 4.68

^1H	1.22 (T,6), 2.4 bis 7.3 (M,4), 7.3 (M,6), 1.8 (M,4) ppm in d^8 -THF
^{11}B	26.1 ppm in d^8 -THF
IR	2060 (s), 2000 (b)(CO), 1470 C=C
MS	430 (M^+ , 6), 402 ($\{\text{M} - \text{CO}\}^+$, 8.3), 374 ($\{\text{M} - 2 \text{CO}\}^+$, 29), 346 ($\{\text{M} - 3 \text{CO}\}^+$, 100), 132 ($\text{C}_3\text{H}_4 - \text{BC}_6\text{H}_5^+$, 8), 127 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{BC}_6\text{H}_5^+$, 4), 89 (HBC_6H_5^+ , 4), 56 (Fe^+ , 37)
Ergebnis:	Diphenylthiadiborolen bildet mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ einen orange-roten, thermostabilen Tricarbonyleisen-Komplex.
Versuch (11):	Darstellung von Cyclopentadienyl(3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)kobalt ⁴⁾
Ansatz:	0.60 g (3.60 mmol) Dimethylthiadiborolen in 10 ml Toluol 0.65 g (3.6 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in 10 ml Toluol
Durchf.:	Cyclopentadienyl (dimethylthiadiborolen)kobalt wurde in 77 % Ausbeute ⁴⁾ erhalten, wenn das Gemisch von beiden Komponenten in <u>n</u> -Hexan auf Raumtemperatur für 2 h umgerührt wird. Zu einer siedenden Toluol-Lösung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ wird die Dimethylthiadiborolen-Lösung unter heftigem Umrühren getropft. Es tritt sofort eine heftige Entwicklung von CO auf. Die Reaktion dauert 15 min. Danach wird das Lösungsmittel entfernt. Cyclopentadienyl (dimethylthiadiborolen)kobalt sublimiert bei 50°C/0.1 als braunrote Kristalle.
Ausb.:	0.95 g (92 %) Schmp. 67°C (67°C ⁴⁾)

Ergebnis: In siedendem Toluol ist die Reaktion schon in 15 min beendet und liefert eine bessere Ausbeute.

Versuch (12): Umsetzung von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-kobalt mit Kalium

Ansatz: 0.60 g (1.82 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$
0.08 g (2.06 mmol) K

Durchf.: Metallisches Kalium wird zu $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)/THF$ -Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h umgerührt, dabei wechselt seine Farbe von rotbraun nach dunkelgrün.

ESR s. S. 48

Ergebnis: Die Reduktion von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)kobalt-Komplex mit Kalium im Molverhältnis 1:1 ergibt das grüne Mono-Kalium-Salz des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-kobalt-Radikalanions.

Versuch (13): Umsetzung des Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-kobalt-Anions mit wasserfreiem $NiCl_2$ u. $FeCl_2$

1. Ansatz: 0.6 g (1.82 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$ + 0.08 g (2.06 mmol) K
0.24 g (1.85 mmol) $NiCl_2$

Durchf.: Eine Suspension von $NiCl_2$ in THF wird zu einer warmen THF-Lösung von $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)K$ unter Umrühren gegeben. Es bildet sich sofort ein feiner schwarzer Niederschlag, und die Lösung des Reaktionsgemisches wechselt von grün nach braunrot. Das Lösungsmittel wird

abgezogen, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird von dem Filtrat entfernt. Aus dem Rückstand sublimiert bei 50°C/0.1 eine braunrote Substanz, die als $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$ identifiziert wird.

ausbeute: 0.40 g (67 %)

Ergebnis: Die Reaktion zwischen $[C_5H_5CoC_2B_2S]K$ und $NiCl_2$ ergibt neben dem freien $C_5H_5CoC_2B_2S$ -Komplex einen schwarzen Niederschlag, der aus einem Gemisch von KCl und Ni^0 besteht.

Ansatz: 0.44 g (1.50 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2B_2S) + 0.06$ g (1.53 mmol) K
0.19 g (1.50 mmol) $FeCl_2$

Durchf.: wie oben

ausbeute: 0.35 g (80 %) $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$

Ergebnis: Die Umsetzung führt zu dem Sandwich $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$, KCl und metallischem Fe .

Versuch (14): Darstellung von Cyclopentadienyl-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-nickel

Ansatz: 0.40 g (2.40 mmol) 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen
0.73 g (2.09 mmol) $[C_5H_5Ni(CO)]_2$

Durchf.: Beide Komponenten werden in Benzol gelöst und für ca. 6 h am Rückfluss erhitzt. Es tritt Gasentwicklung sowie ein Farbwechsel von dunkelrot nach grün auf. Danach wird das Reaktionsgemisch abfiltriert (Umkehr-

fritte) und das Lösungsmittel in Vakuum abgezogen.
Bei 50°C/0.1 sublimiert eine kleine Menge $(C_5H_5)_2Ni$.
Der Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen-Komplex destilliert zwischen 70 und 80°C/0.1 als grüne Flüssigkeit, welche unter Kühlung langsam kristallin wird.

- Ausbeute: 0.40 g (57 %) Schmp. 48-50°C(Zer.)
- $C_{13}H_{21}B_2SNi$ ber. C 53.92 H 7.25 Ni 20.29
289.3 gef. C 51.22 H 6.95 Ni 20.09
- MS m/e 289 (M^+ , 100), 223 ($\{M - C_5H_5\}^+$, 12), 166 (C_2B_2S , 17), 149 ($\{C_2B_2S - CH_3\}^+$, 11), 136 ($\{C_2B_2S - 2(CH_3)\}^+$, 10), 123 ($C_5H_5 - Ni^+$, 66), 108 ($Et_2C_2B - CH_3^+$, 6), 65 ($C_5H_5^+$, 8), 58 (Ni^+ , 13)
- ESR Ein isotropes, unstrukturiertes Signal mit einer P/P Linienbreite von 8 G und einem g-Faktor von 2.05241 (± 0.0001)
- IR C=C Valenzschwingung bei 1473 cm^{-1}
- Ergebnis: Die Reaktion zwischen 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-thiadiborolen und $[C_5H_5Ni(CO)]_2$ in siedendem Benzol ergibt den paramagnetischen, luftempfindlichen Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen-Komplex.
- Versuch (15): Umsetzung von Cyclopentadienyl-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-nickel mit $[C_5H_5Ni(CO)]_2$
- Ansatz: 0.38 g (1.31 mmol) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$
0.40 g (1.31 mmol) $[C_5H_5Ni(CO)]_2$
- Durchf.: Das Gemisch von $[C_5H_5Ni(CO)]_2$ und $C_5H_5Ni(C_2B_2S)$ wird

in Benzol gelöst und dann 8 h am Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Bei 50°C/0.01 sublimiert etwas $(C_5H_5)_2Ni$. Auf 70-80°C/0.1 destilliert $C_5H_5Ni(C_2B_2S)$.

Ergebnis: Unter diesen Reaktionsbedingungen reagiert Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen nicht mit $[C_5H_5Ni(CO)]_2$.

Versuch (16): Umsetzung von Cyclopentadienyl(3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)-nickel mit Iod

Ansatz: 0.20 g (0.69 mmol) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$
0.09 g (0.73 mmol) Iod

Durchf.: Das in CH_2Cl_2 gelöste Iod wird sehr langsam unter kräftigem Umrühren zu dem in CH_2Cl_2 gelöstem $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ gegeben. Die grüne Farbe des $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ verschwindet, und das Reaktionsgemisch wird braun. Nach 2 h Umrühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel in Vakuum abgezogen. Bei 100°C/0.1 sublimiert eine gelborange kristalline Substanz. In dem Kolben bleibt ein dunkelbraunes Pulver zurück.

Ausb.: 0.07 g (52 %) $(C_2B_2S)_2Ni$ Schmp. 127°C

MS: m/e 390 (M^+ , 23), 224 ($\{M-(C_2B_2S)\}^+$, 16), 196 ($\{M^+-(C_2B_2S)-C_2H_4\}^+$, 18), 166 ($C_2B_2S^+$, 7), 138 ($\{C_2B_2S-C_2H_4\}$, 13)

Ergebnis: Der Nickel-Komplex reagiert mit Iod und ergibt Bis(dimethylthiadiborolen)-nickel und Cyclopentadienyl-nickeliodid.

Versuch (17): Umsetzung von Cyclopentadienyl-dimethylthiadiborolen-nickel mit Dimethylthiadiborolen

Ansatz: 0.17 g (0.59 mmol) $C_5H_5Ni(C_2B_2S)$
0.10 g (0.60 mmol) Dimethylthiadiborolen

Durchf.: Beide Komponenten werden in CH_2Cl_2 gelöst und 1 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, bei 70-80°C/0.1 destilliert wenig unreaktiertes $C_5H_5NiC_2B_2S$ und bei 100°C/0.1 sublimieren gelborange Kristalle.

Ausb.: 0.09 g (79 %) $(C_2B_2S)_2Ni$

Ergebnis: Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen reagiert mit Dimethylthiadiborolen unter Abspaltung von Cyclopentadienyl(C_5H_5) zu Bis(dimethylthiadiborolen)-nickel-Komplex.

Versuch (18): Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit $[C_5H_5Ni(CO)]_2$ in Mesitylen

Ansatz: 0.40 g (2.40 mmol) Dimethylthiadiborolen
0.70 g (2.30 mmol) $[C_5H_5Ni(CO)]_2$

Durchf.: Dimethylthiadiborolen und $[C_5H_5Ni(CO)]_2$ werden in Mesitylen gelöst und 6 h am Rückfluss erhitzt. Es tritt ein Farbwechsel von dunkelrot nach grün bei 120°C ein. Oberhalb 120°C ändert sich die Farbe von grün nach braungrün. Nach Entfernung von Mesitylen destilliert Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen bei 70-80°C/0.1, danach sublimiert Bis(dimethylthiadiborolen)-nickel bei 100°C/0.1 als gelb-

orange Kristalle. Bei 180°C/0.1 destilliert eine dunkelorange, sehr zähe und luftempfindliche, borhaltige Flüssigkeit

Ausb.: 0.20 g (29 %) Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen

0.10 g (21 %) Bis(dimethylthiadiborolen)-nickel

0.10 g dunkelorange, zähe Flüssigkeit

MS: 412.8 ($\{C_5H_5\}_2Ni_2(C_2B_2S)^+$, 6), 390 ($\{(C_2B_2S)_2Ni\}^+$, 100), 326 ($\{(C_2B_2)_2Ni\}^+$, 24), 224 ($\{C_2B_2S)Ni\}^+$, 85), 196 ($\{(C_2B_2S)Ni-Et\}^+$, 88), 166 ($C_2B_2S^+$, 55), 138 ($\{C_2B_2S - C_2H_4\}^+$, 69)

Ergebnis: Bei erhöhter Temperatur führt diese Reaktion zu mehreren Substanzen: Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen, Bis(dimethylthiadiborolen)-nickel und einer unbekannten, borhaltigen Flüssigkeit (in dem Massenspektrum ist $C_5H_5NiLNiC_5H_5$ Mol. gew. 412.8. 6 % zu erkennen) (L = C_2B_2S).

Versuch (19): Umsetzung von 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit Bis-(cyclopentadienyl)-nickel

Ansatz: 0.30 g (1.80 mmol) Dimethylthiadiborolen

0.40 g (2.11 mmol) $(C_5H_5)_2Ni$

Durchf.: Zu Dimethylthiadiborolen in Benzol wird $(C_5H_5)_2Ni$ gegeben. Das Reaktionsgefäß wird unter Rühren auf 90°C erwärmt. Nach 6 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es destilliert bei 70-80°C/0.1 Cyclopentadienyl-nickel-dimethylthiadiborolen, welches langsam

auskristallisiert in Form von grünen Kristallen.

Ausb.: 0.30 g (58 %) Schmp. 48-50°C (Zer.)

Ergebnis: Die Reaktion zwischen $(C_5H_5)_2Ni$ und Dimethylthiadiborolen führt zu dem paramagnetischen Komplex Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel.

Versuch (20): Umsetzung von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)nickel mit etherischer HBf_4

Ansatz: 1.00 g (3.46 mmol) $(C_5H_5)_2Ni(C_2B_2S)$
0.30 g (3.41 mmol) etherische HBf_4

Durchf.: Ether. HBf_4 wird unter starkem Umrühren zu dem in 20 ml Ether gelöstem $(C_5H_5)_2Ni(C_2B_2S)$ langsam getropft. Während 3 h Umrühren wird Gasentwicklung beobachtet, und es scheidet sich ein feiner, schwarzer Niederschlag ab, der mit einer G_4 Fritte abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird von dem Filtrat im Vakuum abgezogen. Aus dem orange-grünen Rückstand sublimieren bei 100°C/0.1 orange Kristalle, und es bleibt ein gelbgrüner Rückstand.

Ausb.: 1) 0.2 g schwarze Bor-haltige Substanz
2) 0.09 g (13 %) orange Kristalle [Bis(dimethylthiadiborolen)nickel] Schmp. 127°C
3) 0.14 g gelbgrüner Ni-, B- und F-haltiger Rückstand

Ergebnis: Die Umsetzung führt zu Bis(dimethylthiadiborolen)nickel-Komplex und zwei Bor-haltigen Substanzen, die noch nicht identifiziert werden konnten.

Versuch (21): Umsetzung von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel mit $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$

Ansatz: 0.55 g (1.90 mmol) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ in 10 ml THF

0.67 g (1.74 mmol) $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ in 25 ml THF

Durchf.: Die Lösung von $C_5H_5FeFeCl_4$ wird langsam zu $(C_5H_5)Ni-(C_2B_2S)$ getropft und das Reaktionsgemisch für 1 h umgerührt. Die Farbe ändert sich von tiefgrün nach rotbraun, und es fällt hellgelber, kristalliner Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend im Oelpumpenvakuum getrocknet. Das Lösungsmittel wird von dem Filtrat abgezogen. Es sublimiert bei $50^\circ C/0.1$ $(C_5H_5)_2Fe$ und bei $100^\circ C/0.1$ Bis(dimethylthiadiborolen)nickel.

Ausb.: 0.40 g $FeCl_2/NiCl_2$ -Gemisch

0.25 g (75 % bezogen auf $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$) $(C_5H_5)_2Fe$

0.20 g (54 %) Bis(dimethylthiadiborolen)nickel

Ergebnis: $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ reagiert mit $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ bei Raumtemperatur und gibt neben $(C_2B_2S)_2Ni$ und $(C_5H_5)_2Fe$ einen gelben Niederschlag, der als ein Gemisch von $FeCl_2$ und $NiCl_2$ identifiziert wird.

Versuch (22): Umsetzung von $C_5H_5Ni(CO)_3Fe(C_5H_5)$ mit Dimethylthiadiborolen

Ansatz: 0.25 g (1.50 mmol) $Et_2C_2B_2Me_2S$

0.50 g (1.52 mmol) $(C_5H_5)Ni(CO)_3Fe(C_5H_5)$

Durchf.: Die beiden Komponenten werden in Benzol gelöst und

am Rückfluss für 6 h erhitzt. Nach 1 h wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelbraun nach tiefgrün. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Aus dem Rückstand sublimiert bei 50°C/0.1 Ferrocen und bei 100°C/0.1 $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$.

Ausb.: 0.2 g (46 % bezogen auf C_2B_2S) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$
0.1 g Ferrocen

Ergebnis: Ein gemischter Ni-Fe- Tripeldeckersandwich wird bei der Reaktion von $CpNi(CO)_2Fe(CO)C_5H_5$ mit Dimethylthiadiborolen nicht gebildet. Diese Umsetzung führt zu $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ und Ferrocen.

Versuch (23): Umsetzung von Cyclopentadienyl(dimethylthiadiborolen)-nickel mit Cyclooctadien (COD)

Ansatz: 0.35 g (1.21 mmol) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$
0.13 g (1.20 mmol) COD

Durchf.: Die beiden Komponenten werden in 25 ml n-Hexan für 6 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abgezogen. Aus dem dunkelgrünen Rückstand sublimiert bei 80°C/0.1 eine dunkelgrüne Substanz.

Ausbeute: 0.2 g (57 %) $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$, Schmp. 48-50°C

Ergebnis: Der erwartete Ligandenaustausch mit COD findet nicht statt. $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ wird unverändert zurückgewonnen.

Versuch (24): Umsetzung von 3.4-Diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$

Ansatz: 0.70 g (4.21 mmol) Dimethylthiadiborolen
2.60 g (4.07 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$

Durchf.: Eine Benzol-Lösung von $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ wird langsam unter Rühren zu Dimethylthiadiborolen gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h am Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit n-Hexan aufgenommen. Der hellgelbe Rückstand wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat sublimieren bei 110°C/0.1 orange Kristalle.

Ausb.: 1.92 g (74 %) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$
0.1 g (6 %) $(C_2B_2S)_2Ni$

Ergebnis: Kernresonanz- und Massenspektren zeigen, daß die hellgelbe Substanz unreaktiertes $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ ist, und die orangen Kristalle sind Bis(dimethylthiadiborolen)nickel. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ reagiert in geringem Umfang mit Dimethylthiadiborolen zu $(C_2B_2S)_2Ni$.

Versuch (25): Umsetzung von Dimethylthiadiborolendicarbonyl-nickel mit Triphenylphosphan

Ansatz: 0.60 g (2.13 mmol) $(C_2B_2S)Ni(CO)_2$ in 10 ml Benzol
1.11 g (4.23 mmol) $(C_6H_5)_3P$ in 15 ml Benzol

Durchf.: Zur Lösung von Dimethylthiadiborolen-dicarbonylnickel wird die Triphenylphosphan-Lösung gegeben.

Es findet sofort eine heftige Reaktion statt, dabei ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der gelbgrüne Rückstand wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Hexan-Lösung wird im Vakuum eingeeengt, es hinterbleibt ein gelbgrüner Rückstand, aus dem bei 50°C/0.1 eine farblose Flüssigkeit destilliert.

Ausb.: 0.55 g (37 %) gelbgrüner Rückstand, Schmp. 210°C

$C_{38}H_{30}O_2P_2Ni$ ber. C 71.39 H 4.69
(638.7) gef. C 71.78 H 4.68

IR: Zwei Carbonylbanden bei 2000 und 1940 cm^{-1}

NMR: Multiplett bei 7.3 ppm

0.15 (38 %) Dimethylthiadiborolen

1H 0.87 (T,6), 0.99 (S,6), 2.30 (Q,4) ppm ($CDCl_3$)

Ergebnis: Dimethylthiadiborolendicarbonyl-nickel reagiert mit Triphenylphosphan und ergibt Bis(triphenylphosphan)nickel-dicarbonyl. Dimethylthiadiborolen wird dabei freigesetzt.

Versuch (26): Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)nickel-dicarbonyl

Ansatz: 0.76 g (4.57 mmol) Dimethylthiadiborolen

2.10 g (4.70 mmol) $[C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$

Durchf.: Das in 80 ml THF gelöste Gemisch wird für 4 h photolytisiert. Es wird keine CO-Entwicklung beobachtet.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit n-Hexan aufgenommen, mit einer Umkehrfritte filtriert, mehrmals gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des n-Hexans destilliert bei 50°C/0.1 eine farblose Flüssigkeit.

Ergebnis: Die Analysen beider Substanzen zeigten, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Die beiden Komponenten wurden unverändert zurückgewonnen.

Versuch (27): Umsetzung von Bis(dimethylthiadiborolen)nickel mit Triphenylphosphan im Verhältnis 1:2

Ansatz: 0.20 g (0.51 mmol) $(C_2B_2S)_2Ni$ in 10 ml CS_2
0.27 g (1.03 mmol) $(C_6H_5)_3P$ in 10 ml CS_2

Durchf.: Zur Bis(thiadiborolen)nickel-Lösung wird die Triphenylphosphan-Lösung langsam getropft. Das Reaktionsgemisch wird für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt. Aus dem Rückstand sublimiert bei 100-110°C/0.2 ein gelbes Substanzgemisch.

Ergebnis: Beide Komponenten reagieren nicht miteinander. Die sublimierten Kristalle sind eine Mischung aus Triphenylphosphan und Bis(thiadiborolen)nickel.

Versuch (28): Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen)platin

Ansatz: 0.50 g (3.01 mmol) Dimethylthiadiborolen
2.67 g (3.11 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$

Durchf.: Dimethylthiadiborolen wird in Benzol vorgelegt, dazu wird in Benzol gelöstes Bis(triphenylphosphan)-ethylen-Platin unter Umrühren getropft. Die Reaktion verläuft exotherm unter Entwicklung von Gasblasen. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt, bis das Reaktionsgemisch anfängt trüb zu werden. Der Kolben wird dann für 24 h im Eisschrank gelassen, wobei hellgelbe Kristalle ausfielen. Die Substanz wird mit einer G4-Umkehrfritte abfiltriert, mit Pentan gut gewaschen und im Vakuum für mehrere Stunden getrocknet.

Ausb.: 1.60 g (60 %) Schmp. 208-210°C

$C_{44}H_{46}B_2SP_2Pt$ ber. C 59.66 H 5.19 Pt 22.05
(884.7) gef. C 59.58 H 5.19 Pt 22.06

1H 0.02 (M,6), 0.84 (T,6), 1.7 (M,4), 7.16 (M,30) ppm (TMS, ext.)

^{11}B 33 ppm ($BF_3 \cdot OEt$ ext.)

31 p 18.7 ppm

MS: FD: 884.7 (M^+ , 100), 622.8 ($\{M-(C_6H_5)_3P\}^+$, 16.6)
70 eV: 262 ($(C_6H_5)_3P^+$, 100), 166 ($Et_2C_2B_2Me_2S^+$, 15),
108 ($Et_2C_2BMe^+$, 81.16), 93 ($Et_2C_2B^+$, 28.3)

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit Bis(triphenylphosphan)ethylen-Platin entsteht Bis(triphenylphosphan)-dimethylthiadiborolen-Platin.

Bemerkung: Die Umsetzung von Dimethylthiadiborolen mit $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$ im Molverhältnis 2:1 führt zu dem 1:1-Komplex trotz Aenderung der Stöchiometrie.

Versuch (29): Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-diiod-1.2.5 thiadiborolen)-platin

Ansatz: 0.50 g (1.28 mmol) Diiodthiadiborolen
0.96 g (1.28 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$

Durchf.: Die zwei Komponenten werden einzeln in wenig Benzol gelöst. Dann wird $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$ tropfenweise zur Diiodthiadiborolen-Lösung unter Umrühren und Stickstoffatmosphäre gegeben. Es fällt eine orangegelbe, kristalline Substanz aus. Nach einigen Stunden Kühlung wird diese Substanz mit einer G4 Umkehrfritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 1.20 g (84 %) Schmp. $316^\circ C$ (Zer.)

$C_{42}H_{40}B_2SP_2I_2Pt$	ber. C 45.46	H 3.60	I 22.90	Pt 17.58
(1108.69)	gef. C 46.71	H 3.45	I 22.97	Pt 17.50

Ergebnis: Die Reaktion zwischen Diiodthiadiborolen und $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$ ergibt Bis(triphenylphosphan)-diiodthiadiborolen-platin.

Versuch (30): Umsetzung von Bis(triphenylphosphan)diiodthiadiborolen-platin-Komplex mit Diethylether

Ansatz: 0.30 g (0.27 mmol) $(Et_2C)(BI)_2S Pt[(C_6H_5)_3P]_2$
7 ml $(C_2H_5)_2O$

Durchf.: Beide Komponenten werden zusammen gegeben und für 3 h erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt ist, wird das Lösungsmittel filtriert, und der orange Niederschlag im Vakuum

getrocknet.

Ausb.: 0.25 g (83 %) $(EtC)_2(BI)_2S Pt[(C_6H_5)_3P]_2$

Ergebnis: Bei dieser Umsetzung ist keine Substitution erfolgt.
Bis(triphenylphosphan)diiodthiadiborolen-platin-Komplex wurde in 85 % Ausbeute wiedergewonnen.

Versuch (31): Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-3.4-diethyl-2.5-dibrom-1.2.5-thiadiborolen-platin

Ansatz: 0.50 g (1.69 mmol) Dibromthiadiborolen
1.20 g (1.61 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$

Durchf.: wie im Versuch (29). Das erhaltene, gelbe Produkt wird mit n-Pentan gut gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 0.80 g (47 %) Schmp. 304-306°C

$C_{42}H_{40}B_2SP_2Br_2Pt$:	C 49.68	H 3.94	Br 15.77	Pt 19.23
1014.52	C 50.34	H 3.60	Br 15.72	Pt 19.11

Ergebnis: Die analytische Zusammensetzung zeigt, daß Bis(triphenylphosphin)-3.4-diethyl-2.5-dibrom-1.2.5-thiadiborolen-platin gebildet wurde. Der Komplex ist sehr schwer löslich, deswegen konnten weitere Untersuchungen nicht durchgeführt werden.

Versuch (32): Darstellung von Dimethylbenzo-thiadiborolen-bis(triphenylphosphan)-platin

Ansatz: 0.30 g (0.18 mmol) Dimethylbenzo-thiadiborolen
1.39 g (0.186 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$

Durchf.: Das in Benzol gelöste Bis(triphenylphosphan)-ethylen-platin wird langsam zu einer benzolischen Lösung von Dimethyl-benzo-thiadiborolen addiert. Nach 2 h Umrühren bei Raumtemperatur bildet sich langsam ein feiner, kristalliner Niederschlag, welcher sich unter Kühlung vermehrt. Mit einer Umkehrfritte wird der Niederschlag von dem Lösungsmittel abgetrennt, mit Pentan gut gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 0.90 g (55 %) Schmp. 175°C

$C_{44}H_{40}B_2SP_2Pt$ ber. C 60.08 H 4.55 Pt 22.20

878,7 gef. C 59.99 H 4.69 Pt 22.57

1H (0.84, M), (7.23, M), ppm in $CDCl_3$ (TMS ext)

^{11}B 32.7 ppm in $CDCl_3$ ($BF_3 \cdot OEt$ ext.)

^{31}P 15.0 ppm in $CDCl_3$ (H_3PO_4 ext)

MS: m/e 294 (C_6H_5)₃PS, 5.1), 262 ($(C_6H_5)_3P$, 33), 185($(C_6H_5)_2P$, 7), 160 ($C_6H_4B_2Me_2S^+$, 9), 145 ($C_6H_4B_2MeS^+$, 10), 129 ($C_6H_4B_2S^+$, 3.15), 126 ($C_6H_4B_2Me_2^+$, 14.5), 110 ($C_4H_8B_2S^+$, 74.5), 108 ($C_6H_5P^+$, 14), 102 ($C_6H_5BCH_3^+$, 15), 77 ($C_6H_5^+$, 84), 51 ($C_3H_5B^+$, 30.5)

Ergebnis: Benzo-Dimethylthiadiborolen reagiert mit $[(C_6H_5)_3P]_2^-Pt(C_2H_4)$ zu Benzo-dimethylthiadiborolen-bis(triphenylphosphin)-platin. Der Komplex ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln, zersetzt sich aber nach kurzer Zeit.

Versuch (33): Darstellung von Benzo-(diiodthiadiborolen)-bis(triphenylphosphan)platin

Ansatz: 0.36 g (0.94 mmol) Benzo-diiodthiadiborolen
0.7 g (0.94 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C_2H_4)$

Durchf.: Der Versuch wird bei Raumtemperatur ausgeführt.
Beide Substanzen werden in Benzol gelöst, dann langsam unter Umrühren zusammengegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 0.67 g (65 %) Schmp. 349-351°C(Zer.)

$C_{42}H_{34}B_2SP_2I_2Pt$	ber. C 45.71	H 3.08	I 23.04	Pt 17.68
(1102.7)	gef. C 45.95	H 3.14	I 24.29	Pt 17.68

Ergebnis: Benzo-diiodthiadiborolen-bis(triphenylphosphin)-platin ist bei dieser Umsetzung isoliert worden, der Komplex ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Literaturverzeichnis

- 1 P.L. Timms, J. Am. Chem. Soc. 90, 4585 (1968)
- 2 H. Watanab, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo,
Spektra Chim. Acta 16, 78 (1960)
- 3 D.G. White, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3634 (1963)
- 4 R. Full, Dissertation Univers. Würzburg (1976)
- 5 H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, Chem. Ber. 102,
95-103 (1969)
- 6 W. Siebert, Habilitationsschrift, Univer. Würzburg (1971),
M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. 102, 1752 (1969)
- 7 W. Siebert und F. Riegel, Chem. Ber. 106, 1012 (1973)
- 8 H. Werner und A. Salzer, Syn. Inorg. Metal. org. Chem.
2, 239 (1972)
- 9 A. Salzer und H. Werner, Angew. Chem., 84, 949 (1972)
- 10 E. Dubler, M. Textor, H.R. Oswald und A. Salzer,
Angew. Chem., 86, 125 (1974)
- 11 W. Siebert, R. Full, Th. Renk und A. Ospici, Z. anorg.
allg. Chem. 418, 273 (1975)
- 12 B. Asgarouladi, R. Full, K.J. Schaper und W. Siebert,
Chem. Ber., 107, 34 (1974)
- 13 D.C. Beer, V.R. Miller, L.G. Sneddon, R.N. Grimes, M. Mathew
und G.J. Palenik, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3046 (1973)
- 14 G.E. Herberich, G. Greiß, H.F. Heil, Angew. Chem. 82,
838 (1970)
- 15 G.E. Herberich, G. Greiß, H.F. Heil, J. Müller,
Chem. Comm. 1328 (1971)
- 16 G. Huttner, W. Gartzke, Chem. Ber. 107, 3786 (1974)

- 17 G.E. Herberich, H.J. Beker, G. Greiß, Chem. Ber., 107, 3780 (1974)
- 18 G.E. Herberich, H.J. Becker, Angew. Chem. 85, 817 (1973)
- 19 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle und W. Oschmann, Angew. Chem. 89, 43 (1977)
- 20 W. Siebert und M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 483 (1977)
- 21 W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, Fachbereich Chemie, Univers. Marburg
- 22 W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 895 (1977)
- 23 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 87, 286 (1975)
- 24 W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970)
- 25 H. Nöth u. U. Schuchardt, J. Organometal. Chem. 24, 435 (1970)
- 26 K. Wade, Chem. Commun 792 (1971)
- 27 K. Kinberger und W. Siebert, Chem. Ber., 111, 356 (1978)
- 28 W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organometal. Chem. 131, 1 (1977)
- 29 K. Kinberger, Dissertation, Univers. Würzburg (1976)
- 30 W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., 31b, 203 (1976)
- 31 K. Wade, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 559 (1972)
- 32 W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976), Angew. Chem., In. Ed. Engl. 15, 434 (1976)
- 33 W. Siebert und K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976), Angew. Chem., In. Ed. Engl., 15, 434 (1976)
- 34 W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann und C. Krüger, Angew. Chem., 88, 850 (1976), Angew. Chem. In. Ed. Engl. 15, 779 (1976)

- 35 P. Binger, Angew. Chem. 80, 288 (1968), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 286 (1968)
- 36 P. Binger, Tetrahedron Lett., 2675 (1966)
- 37 K. Wade, Chem. Ber. 11, 177 (1975)
- 38 H.D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nickols, F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4749 (1960)
- 39 F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Chemische Taschenbücher Verlag Chemie, S. 158 (1967)
- 40 G.B. Dunks und M.F. Hawthorne, *ibid*, 90, 7355 (1968)
- 41 R. Schaeffler, J.N. Shoolery and R. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 97, 4606 (1957)
- 42 C.L. Bramlett und R.N. Grimes, J. Am. Chem. Soc. 88, 4269 (1966)
- 43 W. William und N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 1683 (1964)
- 44 R.B. King, J. Amer. Chem. Soc. 94, 95 (1972)
- 45 R.B. King und D.H. Rouvray, J. Amer. Chem. Soc. 99, 7834 (1977)
- 46 R. Rudolph und W.R. Pretzer, Inorg. Chem. 11, 1974 (1972)
- 47 R.E. Williams, "Progress in Boron Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, England, Chapter 2, P 51 (1970)
- 48 R.E. Williams, Inorg. Chem. 10, 210 (1971)
- 49 A.J. Gotcher, J.F. Ditter und R.E. Williams, J. Am. Chem. Soc., 95, 7514 (1973)
- 50 C. Böhle, Diplomarbeit, Univers. Marburg (1977)
- 51 T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956)
- 52 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. 106, 355 (1955)

- 53 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 83, 3600 (1961); R.B. King und F.G.A. Stone, Inorg. Syn. 7, 112 (1963)
- 54 R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 84, 4705 (1962)
- 55 W. Siebert und C. Böhle, Angewandt. Chem. 90, 558 (1978)
- 56 Tilney-Bassett und Mills, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4757 (1959)
- 57 E.O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958)
- 58 J.F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc. 577 (1961)
- 59 G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham und F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1011 (1953)
- 60 W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber., 111, 823 (1978)
- 61 H. Behrens, K. Meyer, Z. Naturforsch. 21 b, 489 (1966)
- 62 J.R. Olechowski, C.G. McAllister, R.F. Clark, Inorg. Chem. 4, 246 (1965)
- 63 H. Werner, V. Harder, E. Deckelmann, Helv. Chem. Acta, 52, 1081 (1969)
- 64 J.F. Nixon, Chem. Commun., 34 (1966)
- 65 J.F. Nixon, J. Chem. Soc. A, 1136 (1967)
- 66 J.F. Nixon, M.D. Sexton, J. Chem. Soc. A, 1089 (1969)
- 67 H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141 (1972)
- 68 A. Salzer, Dissertation Univers. Zürich (1974)
- 69 Ilgvars J. Spilners, J. Organometal. Chem. 11, 381-384 (1968)
- 70 A. Salzer, T.L. Court, U.H. Werner, J. Organometal. Chem., 54, 325 (1973)
- 71 P. Parker, A. Salzer u. H. Werner, J. Organometal. Chem., 67, 131 (1974)

- 72 H.P. Fritz, Z. Naturforsch. 16 b, 415 (1961)
- 73 Kazuo Nakamoto, Infrarot and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds, 3rd Edition, Seite 397
- 74 H.P. Fritz und J. Manchot, J. Organomet. Chem. 2, 8 (1964)
- 75 G. Spieller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 59, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. (1966)
- 76 Ilgvars J. Spilners, J. Organometal. Chem., 11, 381 (1968)
- 77 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting und R.B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2125 (1952)
- 78 R. Riemschneider und D. Helim, Chem. Ber., 89, 155 (1956)
- 79 V. Weinmayr, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3009 (1955)
- 80 A.N. Nemoyanow, E.G. Perwalowa und L.P. Juzyewa, Chem. Ber. 93, 2729 (1960)
- 81 C.F. Tilney-Bassett, Proc. Chem. Soc., 419 (1960)
- 82 C.F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., 4784 (1963)
- 83 C.F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., 577 (1961)
- 84 B. Rosenberg, L. Vancamp, J.E. Trosko und V.H. Mansour, Nature (London), 222, 385 (1969)
- 85 H.R. Allcock, R.W. Allen und J.P. O'Brien, J. Amer. Chem. Soc., 99, 3984 (1977)
- 86 R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963)
- 87 P.M. Treichel u. W.J. Knebel, Inorg. Chem. 11, 1289 (1972)
- 88 K.W. Bowall, T. Bursh, L.V. Interrente u. J.S. Kasper, Inorg. Chem. 11, 1800 (1972)
- 89 J.J. Levison und S.D. Robinson, Chem. Comm., 198 (1967)
- 90 M. Fishwick, H. North, W. Petz und M.G.H. Wallbridge, Inorg. Chem. Vol. 15, 490 (1976)

- 91 C.D. Cook und G.S. Jauhal, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 31-33 (1967)
- 92 U. Schuchardt Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1973)
- 93 C.D. Cook und G.S. Jauhal, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1464 (1968)
- 94 J. Edwin, Diplomarbeit, Univers. Marburg (1976)
- 95 K. Kite, J.A.S. Smith und E.J. Wilkens, J. Chem. Soc. (A), 1744. (1966)
- 96 J.R. Hall und G.A. Swile, J. Organometal. Chem., 21, 237 (1970)
- 97 J.R. Hall und G.A. Swile, J. Organometal. Chem., 47, 2462 (1967)
- 98 R.J. Faber und G.K. Fankel, J. Chem. Phys., 47, 2462 (1967)
- 99 L. Malatesta u. C. Lariello, J. Chem. Soc. (London), 2323 (1958)
- 100 K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Chem. Soc., Japan, 87, 610 (1966)
- 101 J.D. Rose und F.S. Statham, J. Chem. Soc., 69 (1950)
- 102 S. Gronowitz, A. Maltesson, Abstr. von Internat. Meeting on Boron Compounds, Liblice, S. 23 (1971)
- 103 R.E. Williams, Inorg. Chem. 10, 210 (1971)
- 104 A.J. Gotcher, J.F. Ditter, R.E. Williams, J. Am. Chem. Soc. 95, 7514 (1973)
- 105 T.P. Fehlner, J. Chem. Soc. 99, 8355 (1977)

Lebenslauf

Name	Moyhi El-Din Mostafa El-Essawi
geb. am	28.7.1941 in Tanta, Aegypten
Vater	Mostafa El-Essawi, Landwirtschafts- ingenieur
Mutter	Eide El-Essawi
1946-1956	Saad Saglul- und El-Kased School, Tanta
1956-1959	El-Ramleh High School, Alexandria
Juli 1959	Abitur
1962-65	Studium der Chemie Universität Zürich, Schweiz
1965-69	Universität Alexandria
Juli 1969	Bachelor of Science
August 1969	Assistent im Chem. Dept. Alexandria Uni- versity
1969-72	Militärdienst
1972-74	Master of Science bei Prof. Dr. T.M. Salem, Chem. Dept. Alexandria University
seit 1974	Assistant Lecturer, Chem. Dept. Alexandria University
April 1976 bis	Dissertation bei Prof. Dr. W. Siebert,
Juli 1978	Fachbereich Chemie der Philipps-Universi- tät Marburg
Juli 1969	Heirat mit Susanne El-Essawi geb. Reiner aus Frankfurt
1972, 1974	Geburt unserer Söhne Aschraf und Ihab

